AN54

Über die Absorption und Lumineszenz von SiO_2-Gläsern aus Quarz und Siliziumtetrachlorid

von

HARALD KRUCKENBERG

Hamburg
1961

ÜBER DIE ABSORPTION UND LUMINESZENZ VON SiO_2-GLÄSERN AUS QUARZ UND SILIZIUMTETRACHLORID

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Harald Kruckenberg
aus Geesthacht
Kreis Herzogt.Lauenburg

H a m b u r g
1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

auf Antrag von Professor Dr. Joachim Lietz

Hamburg, den 17. Februar 1961 Professor Dr. Otremba
Dekan

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

ÜBER DIE ABSORPTION UND LUMINESZENZ VON SiO_2-Gläsern AUS QUARZ UND SILIZIUMTETRACHLORID

Inhaltsverzeichnis

pitel		Seite
1	Das Absorptionsspektrum von Kieselglas und Deutungen zu seinem Aufbau	3
11	Vorbemerkung	3
12	Absorptionsspektrum	3
13	Problemstellung	5
14	Zielsetzung	8
2	Darstellung von reinstem Siliziumdioxyd- Glas und seine Dotierung	11
21	Technische Kieselglasherstellung	11
211	Verneuil- Verfahren	11
212	Corning- Verfahren	11
22	Darstellung von reinem synthetischen SiO_2-Glas unter Anwendung des Corning- Verfahrens	11
221	$SiCl_4$-Reinigung	12
222	Vorversuchsapparatur	14
223	Arbeitsbrenner	16
224	Aufdampfprozess	16
225	Das synthetische SiO_2-Glas- Aufwachsprodukt	18
226	Zur Reinheit des synthetischen SiO_2- Glases	19
23	Herstellung synthetischer SiO_2- Gläser aus dotierten Siliziumtetrachloriddämpfen	20
231	Apparative Zusatzelemente	20
232	Chemikalien für Dotierungen	22
233	Das dotierte synthetische Aufwachsprodukt	24
234	Beurteilung der Dotierung des synthetischen Glases	26
3	Ergebnisse zur Strahlungsverfärbbarkeit von synthetischem SiO_2- Glas im Vergleich mit geschmolzenem Quarz	30
31	Experimentelles	30
311	Vergleichsmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen	30

312	Präparat- Nachbehandlungen	30
313	Herstellung der Präparate für die Bestrahlung und optische Messung	32
314	Strahlenquellen	33
315	Absorptionsmessung	33
316	Bezeichnung der Präparate	33
32	Die Absorption von reinem synthetischen SiO_2-Glas	36
321	Absorptionsspektren	36
322	Nachprüfung des "Yokota- Effektes"	37
323	Nachprüfung auf mechanische Baufehler	39
33	Die Absorption von dotierten synthetischen SiO_2- Gläsern	40
330	Versuche zur Erzeugung von Farbzentren durch Verunreinigungszusätze	40
331	Das technische Vergleichsglas	41
332	Synthetisches SiO_2- Glas mit Al- Zusatz	43
333	Kombinierte Dotierung: Aluminium mit Alkalien kleiner Ionenradien (Lithium, Natrium)	47
334	Synthetische SiO_2- Gläser mit kombinierter Dotierung von Al und Alkalien grosser Ionenradien (Kalium, Rubidium, Caesium)	53
335	Die Absorption von Kieselgläsern, die aus Quarz-Farbvarietäten erschmolzen waren	58
4	Thermoluminiszenzuntersuchung der synthetischen SiO_2- Gläser	64
41	Apparatur für die Aufnahme von Glowkurven	65
42	Ergebnisse der Lumineszenzuntersuchung	66
421	Technisches Kieselglas (Vergleichsglas)	66
422	Reines synthetisches SiO_2- Glas	68
423	Synthetisches SiO_2- Glas mit Al Zusatz	68
424	Synthetisches SiO_2- Glas mit Zusätzen von Alkalien kleiner Ionenradien (Li, Na)	69
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	72

Über die Absorption und Lumineszenz von SiO_2-Gläsern aus Quarz und Siliziumtetrachlorid

1 Das Absorptionsspektrum von Kieselglas und Deutungen zu seinem Aufbau

11 Vorbemerkung:

Die Eigenschaft des Kieselglases, sich unter der Einwirkung ionisierender Strahlen (Röntgen-, Gammastrahlen) sichtbar zu verfärben, ist schon seit langem bekannt. Beim Erhitzen des so gefärbten Glases auf etwa 400°C verschwindet die Färbung unter Thermolumineszenzemission. Dieser beliebig oft wiederholbare Vorgang ist das Kennzeichen einer Strahlungsfarbe. Die gleichen Phänomene beobachtet man bei Bergkristall und Amethyst.

Erst durch die Untersuchung der Alkalihalogenide und Phosphore ist es klar geworden, dass Strahlungsfärbungen in einem ursächlichen Zusammenhang mit den in Festkörpern vorliegenden strukturellen Fehlern (mechanische und chemische Baufehler) stehen. Unter diesem Gesichtspunkt durchgeführte Untersuchungen an Quarz und Kieselglas setzten erst nach dem zweiten Weltkrieg ein.

Kieselglas wird gewöhnlich aus klaren für piezoelektrische und optische Zwecke nicht verwertbaren Quarzkristallen erschmolzen. Gegenüber Silikatgläsern besteht es bis auf geringe, spurenhafte Verunreinigungen aus nahezu reinem SiO_2. Merkwürdigerweise zeigt das aus farblosen Bergkristallen und Rauchquarzen hergestellte Kieselglas nach Bestrahlung eine dem Amethyst und nicht dem Rauchquarz ähnliche grauviolette Farbe.

12 Absorptionsspektrum

Der Transparenzbereich des unbestrahlten Kieselglases liegt nach Mitchell und Paige sowie Groth und Weissenhof (1956) zwischen 0,46 eV (Schwingungsbanden) und seiner elektronischen Absorptionskante bei 8,1 eV. Die Spektralphotometrische Untersuchung bestrahlten Kieselglases hat ergeben, dass in diesem Bereich mehrere Banden auftreten, von denen die 2,3 eV-Bande (A-Bande; Bandenbezeichnung nach Mitchell und Paige) die sichtbare Färbung verursacht.

Diese Farbbande tritt unter verschiedenen Maxima-Intensitätsverhältnissen vorzugsweise zusammen mit der 4,15 eV-Bande (B-Bande) und der 5,7 eV-Bande (C-Bande) sowie der 7,2 eV-Bande im Vakuumultraviolett auf. Durch rechnerische Zerlegung in die Einzelbanden fanden Lautout (1956), Levy (1956) und Lietz u. Münchberg (1958) eine zusätzliche verdeckte Bande bei etwa 3,0 eV, die nach Lietz u. Münchberg als b-Bande bezeichnet ist. Die das Absorptionsspektrum in seiner Gesamtheit aufbauenden Einzelbanden haben die Form von Gausskurven.

Amethyst besitzt zwar ebenso wie Kieselglas eine 2,3 eV-Bande, daneben treten jedoch eine 3,45 eV-Bande, 4,3 eV-Bande und 5,2 eV-Bande auf (z.B. Lietz u. Münchberg 1958). Im Spektrum des Rauchquarzes finden sich die 3,45 eV- und 4,1 eV-Bande nicht vor, und auch die 5,7 eV-Bande kann fehlen. Die typische Rauchquarzfärbung wird durch den sogenannten A-Bandenkomplex hervorgerufen, der sich für die Schwingungsrichtung $\mathfrak{E}$ aus zwei Banden zusammensetzt, einer hohen bei etwa 2,8 eV gelegenen und einer weniger hohen bei etwa 2,0 eV.

Wenn man im Absorptionsspektrum von Kieselglas neben der A-Bande (2,3 eV) die verdeckte b-Bande (3 eV) berücksichtigt, dann liegt auch hier ein Absorptionskomplex vor, der aus 2 Banden besteht, und der dann - bei umgekehrtem Intensitätsverhältnis - eine gewisse Ähnlichkeit mit dem A-Bandenkomplex von Rauchquarz besitzt.

In manchen unbestrahlten Kieselgläsern findet sich eine kleine Bande bei 5,16 eV, die von Garino Canina (1956) Germaniumverunreinigungen zugeschrieben wird. Diese Bande soll aber ebenso wie die Banden, die durch n^0-Bestrahlung entstehen, nicht weiter besprochen werden, da sie nichts mit der grauvioletten Bestrahlungsfarbe des Kieselglases gemein haben.

3 Problemstellung

Yokota (1952) stellte fest, dass Kieselglas, welches unter "mild oxydativen" Bedingungen in der Flamme eines Knallgasbrenners aus Quarzpulver erschmolzen ist, sich unter Strahlungseinwirkung nicht mehr sichtbar verfärben lässt. Erst eine reduktive Nachbehandlung in Si - Dampf bei 1300°C oder das Erschmelzen von Kieselglas im Graphittiegel (C-Methode) bewirkte eine Strahlungsverfärbbarkeit des Glases. Als Yokota-Effekt wird in dieser Arbeit jedoch nicht die durch reduktive Nachbehandlung ausgelöste Strahlungsfärbbarkeit verstanden, sondern die Unterdrückung der Färbbarkeit durch oxydatives Schmelzen oder Nachbehandeln.

Yokota geht von der Voraussetzung aus, dass das Kieselglas frei sei von irgendwelchen Verunreinigungen. Er deutet den von ihm gefundenen Effekt mit der Bildung von Sauerstofflücken in der reduzierenden Atmosphäre unter Übertragung der Lückenhypothese von den Alkalihalogeniden, bei denen durch reduzierende Atmosphäre (Na-Dampf) Halogenlücken unter entsprechender Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung erzwungen werden. Yokota berücksichtigt jedoch nicht, dass eine solche an den Alkalihalogeniden erzwungene Verfärbung additiven Charakter hat, während bei Kieselglas trotz reduktiver Behandlung eine photochemische Strahlungsfärbung vorliegt. Wegen der beim Quarz vorhandenen ähnlichen Bandenlagen überträgt er die Sauerstoff-Lückenhypothese auch auf diesen. Auf eine unstöchiometrische Zusammensetzung verweist dagegen die von Drescher-Kaden und Böttcher (1955) gefundene und von Lietz und Hänisch (1959) untersuchte additive Rauchquarzfärbung durch elektrische Felder.

Lautout (1954) geht bei ihren Versuchen zur Klärung der Ursache der Kieselglas-Bestrahlungsfärbung von strahlungsunverfärbbarem Quarz aus. Um Verunreinigungen zu verhüten, schmilzt sie zerkleinerten und gereinigten kristallisierten Quarz im Sonnenofen. Weil nur die Schmelzkugel, nicht aber das ihr anhaftende Kristallpulver, sich bei Bestrahlung verfärben liess, folgert Lautout, dass die Strahlungsverfärb-

barkeit des Kieselglases allein in der Glasstruktur begründet liegen müsse.

Gegen die Ansicht, dass mechanische Baufehler als Ursache für die Strahlungsverfärbbarkeit verantwortlich zu machen seien, wendet sich Cohen (1954). Er widerspricht besonders der Hyphothese von Niira, nach der die verschiedenen Bandenlagen von Kieselglas und Quarz Hinweise auf unterschiedliche Si-Si-Abstände zwischen beiden Stoffen seien. Cohen findet, dass nicht im Rauchquarz, sondern im Amethyst eine dem Kieselglas gleiche A-Bandenlage (2,3 eV) vorliege, und er vermutet in beiden kristallinen Quarzvarietäten ähnliche Farbzentren wie bei den Alkalihalogeniden, die jedoch wegen verschiedener Spurenelemente voneinander abweichen. Weiterhin stellt er fest, dass der Verunreinigungsgrad im Kieselglas in der Grössenordnung von 10^{17} Atomen pro cm^3 (etwa 10^{-3} Atomprozent) liegt. Diese Konzentration aber sei typisch für die Farbzentrenkonzentration bei Alkalihalogeniden.

Die Ansicht von Cohen, dass die Strahlungsverfärbbarkeit ihre Ursache in den Verunreinigungen des Kieselglases hat, stützt sich auf inzwischen an Quarz gewonnene Ergebnisse. Griffiths Owen und Ward (1954) haben paramagnetische Resonanzmessungen an natürlichen und synthetischen Quarzen durchgeführt. Im farblosen Zustand trat keine paramagnetische Resonanz auf, die im gefärbten Kristall (Rauchquarz) dagegen vorhanden war.

Die paramagnetischen Resonanzmaxima liessen sich durch Erhitzen im gleichen Masse wie die Rauchfarbe wieder abbauen. Aus einem Kernspin von I = 5/2 und dem analytischen Ergebnis, nach dem der Al-Gehalt den Intensitäten im Resonanzspektrum bei ähnlich schwankenden Rauchfärbungsintensitäten direkt proportional ist, schliessen sie auf ein durch Al verursachtes Farbzentrum, zumal Aluminium neben wenigen anderen Elementen den verlangten Kernspin besitzt. Ein Elektronenspin von s = 1/2 deutet auf ein unpaariges Elektron als unmittelbare Ursache für die Färbung und den Para-

magnetismus hin. Der diamagnetische farblose Bergkristall besitzt dagegen nur spinkompensierte Elektronen, d.h. das Al-Zentrum ist isoelektronisch mit Si.- Im O'Brien und Pryce-Modell (1954) sind diese Ergebnisse kristallchemisch verwertet. Als Farbzentrum wird ein $(AlO_{4/2})$-Tetraeder an Stelle eines $(SiO_{4/2})$-Tetraeders angenommen, dessen einfach negative Ladung durch ein einwertiges Zwischengitterkation (H^+, Li^+, Na^+) in der Nachbarschaft des Al-Zentrums kompensiert wird. Bei Bestrahlung wird das Extraelektron aus dem Al-Zentrum abgelöst und soll sich von dem elektroneutral gewordenen Al-Zentrum entfernen. Dieser $(AlO_{4/2})$-Komplex ist gegenüber dem $(SiO_{4/2})$-Komplex durch ein Defektelektron gekennzeichnet, das den Absorptionsprozess ermöglicht. Über den Aufenthaltsort des abgelösten Elektrons war keine Aussage möglich.

Das Modell von O'Brien und Pryce wird, soweit es das absorbierende $(AlO_{4/2})$-Zentrum betrifft, als wahrscheinliche Lösung angesehen. Über die Art der Ladungskompensation bestehen aber noch Zweifel. Die von Yokota auf Kieselglas und Quarz übertragene Lückenhypothese findet unter Berücksichtigung der Al-Farbzentrenhypothese dadurch erneute Anwendung, dass z.B. eine Ladungskompensation zum $(AlO_{4/2})$-Tetraeder auch durch eine Sauerstofflücke an einer zweiten örtlich entfernten Al-Substitution erfolgen könne. Mitchell und Paige (1956) sind der Ansicht, dass wegen des tatsächlich vorhandenen Yokota-Effektes ein chemischer Baufehler allein nicht vorliegen könne, und sie vermuten, dass die C-Bande (5,7 eV) auf eine solche Sauerstofflücke zurückzuführen und dieses C-Zentrum komplementär zum A-Zentrum (2,3 eV) ist. Weitere Lücken- und kombinierte Substitutions-Lücken-Modelle beschreiben Kats und Stevels (1956). Sie vertreten andererseits die Ansicht, dass Alkalien auf Zwischengitterplätzen als Haftstellen für Elektronen auftreten könnten. Entsprechend den Ergebnissen aus den paramagnetischen Untersuchungen, nach denen weder für das Elektron noch für die Zwischengitteralkalien Resonanzlinien gefunden worden sind, nehmen Kats und Stevels ein nicht lokalisiertes Elektron an, welches das Alkaliion auf einer höher liegenden Bahn umkreise.

Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Strahlungsverfärbbarkeit von Quarz ist besonders von Brown und Thomas (z.B. 1960) mit Hilfe der Quarzsynthese untersucht worden. Sie machten die Beobachtung, dass wohl Kristalle, die unter Al-Zusätzen gezüchtet waren, eine Rauchquarzfärbung durch Bestrahlung annahmen, nicht dagegen solche, die unter Zusatz von Bor gewachsen waren, obgleich doch Bor ebenso wie Aluminium elektrochemisch dreiwertig ist und einen kleinen Ionenradius besitzt. Entsprechende Versuche sind mit synthetischem Kieselglas nicht durchgeführt worden. Lell (1960) beschreibt Versuche zur Erzeugung von Farbzentren in einem Kieselglas (Dow Corning silica). Das von ihm benutzte Ausgangsmaterial zeigt bereits einen Verunreinigungsgehalt von etwa 10^{-2} Prozent Al_2O_3. Damit liegt der Verunreinigungsspiegel schon über der Grössenordnung von Verunreinigungskonzentrationen, die Cohen mit den typischen Farbzentrenkonzentrationen bei Alkalihalogeniden vergleicht. Nachträglich in das Dow Corning silica eingebrachte Verunreinigungsmengen bis zu 2 Prozent Aluminium und Lithium erhöhten das bereits im Ausgangsglas vorliegende Bestrahlungsspektrum um ein Vielfaches. Neben dem damit erbrachten Hinweis, dass auch für die Strahlungsverfärbbarkeit von Kieselglas eine Al-Verunreinigung indirekt verantwortlich zu machen ist, findet Lell, dass Al allein bzw. allein neben Wasserstoff nicht substituiert eingebaut werden könne, sondern erst in Gegenwart von Alkalien als Ladungskompensatoren. So möchte Lell das O'Brien und Pryce-Modell auf Kieselglas übertragen mit der Einschränkung, dass das Proton (H^+) nicht als Ladungskompensator auftreten kann.

14 Zielsetzung

Die bisherigen Untersuchungen über die Ursache der Strahlungsfarbung von Quarz und Kieselglas weisen neben nicht ausreichend gesicherten Deutungen noch zahlreiche unbeantwortete Fragen auf. Selbst die Folgerungen aus den paramagnetischen Resonanzuntersuchungen am Quarz sind nicht eindeutig. Nicht nur die Frage nach der Ladungskompensation ist völlig offen geblieben, sondern es bestehen auch noch

Zweifel an der Richtigkeit der Zuordnung der Al- Substitution als absorbierendes Farbzentrum. Wie die additive Färbung durch elektrische Feldeinwirkung gezeigt hat, die nach Lietz und Hänisch (1959) an nicht strahlungsfärbbaren Kristallen oder Kristallbereichen des Quarzes auftritt, kann der Al-Gehalt nicht zur Intensität einer Strahlungsfärbung und deshalb auch nicht zur paramagnetischen Resonanzintensität proportional sein. Ausserdem sind die Beziehungen zwischen Phosphoreszenz (Thermolumineszenz) und Färbung bis heute ungeklärt geblieben. Obwohl die Thermolumineszenzemission und der thermische Abbau der Strahlungsfarbe etwa im selben Temperaturbereich stattfinden, brauchen beide Eigenschaften nicht an dieselben Zentren gebunden zu sein. Frondel (1945) findet für Quarz und Lell (1960) für Kieselglas, dass hauptsächlich Unterschiede in der verschiedenen Temperaturabhängigkeit bestehen. Es ist deshalb unbeantwortet geblieben, ob die paramagnetischen Resonanzzentren der Färbung oder der Phosphoreszenz zuzuschreiben sind, sofern beide nicht in direkter Beziehung zueinander stehen.

Weil Kieselglas entweder aus farblosen oder rauchig gefärbten natürlichen Bergkristallen erschmolzen wird, ist es naheliegend zu vermuten, dass in beiden Festkörpern die gleichen Verunreinigungen enthalten sind. Dennoch ergeben sich gewisse Widersprüche aus der Farbähnlichkeit zwischen der Amethyst- und Kieselglasfärbung, besonders aber durch den Yokota-Effekt und durch den Sonnenofenversuch von Lautout (1954). Lell hat wiederum an seinem Ausgangsglas den Yokota-Effekt nicht berücksichtigt. Denn es bestand die Möglichkeit, dass das von ihm benutzte Glasmaterial durch die Art der Herstellung (oxydatives Schmelzen) nur in geringem Masse strahlungsverfärbbar war. Eine gleiche Einwirkung auf die Verfärbbarkeit technischer Kieselgläser haben auch elektrische Felder (Lietz, J. u. Münchberg W. 1958).

Zur Prüfung dieser Fragen erschien es notwendig, von einem synthetischen Kieselglas höchsten Reinheitsgrades auszugehen. An einem solchen Glas sollte dann die Verunreinigungshypothese mit definierten Einzel- oder kombinierten

Verunreinigungszusätzen (Dotierungen) überprüft sowie durch verschiedene Verunreinigungskombinationen mögliche Unterschiede studiert werden.

Das Corning-Verfahren erschien für die Herstellung eines reinsten synthetischen Kieselglases geeignet. Eine Glasherstellung nach diesem Verfahren schien es ebenfalls zu ermöglichen, die gewünschten Verunreinigungen während des Syntheseprozesses in das Glas einzubringen.

Die Untersuchung am Kieselglas steht im Rahmen der Institutsarbeit zur Aufklärung der Realstrukturen silikatischer Mineralien besonders von Quarz in erster Linie mit Hilfe der Farbzentrenstudien. Als Analogiesubstanz zu Quarz bietet die Synthese von Kieselglas dadurch wesentliche verfahrensmässige Vorteile, dass irgendwelche Verunreinigungen ausser Wasser vermieden werden können. Bei der Quarzsynthese sind solche aus dem Bombenmaterial und der notwendigen alkalischen Lösung (Alkaliionen) nicht zu vermeiden.

Erste Aufgabe musste es in der vorliegenden Arbeit sein, die Grundlage für eine Reihe folgender späterer Arbeiten zu schaffen. Hierfür war es erstens erforderlich, die Arbeitsbedingungen für die Gewinnung eines reinsten SiO_2-Glases und seine Dotierung zu entwickeln und zweitens überblicksmässige Ergebnisse über die Abhängigkeit der Strahlungsfärbung des Kieselglases von einer Reihe definierter Einzelverunreinigungen oder kombinierter Dotierungen zu erhalten und damit gleichzeitig die Dotierungsvoraussetzung zu prüfen an Hand der Absorption der bestrahlten Präparate.

2 Darstellung von reinstem Siliziumdioxyd-Glas und seine Dotierung

21 Technische Kieselglasherstellung

211 Verneuil-Verfahren

Eine der bekanntesten Herstellungsmethoden für Kieselglas ist analog der Herstellung von Korund das Verneuil-Verfahren. Es besteht darin, dass Quarzpulver oder Quarzgries in der Flamme eines Knallgasbrenners auf einen rotierenden Kieselglasstempel aufgesprüht und zu klarem Glas verschmolzen wird (Espe, W. 1960).

212 Corning-Verfahren

In einem Patent von 1936 (Corning) wird ein Verfahren zur Herstellung reinen synthetischen Kieselglases beschrieben. Ausgangsstoff ist hier eine hydrolysierbare Siliziumverbindung wie z.B. Siliziumtetrachlorid oder Kieselsäureäthylester. In der Flamme eines Gebläsebrenners erfolgt die Umsetzung z.B. für Siliziumtetrachlorid in folgende Endprodukte:

$$SiCl_4 + 2\ H_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2\downarrow + HCl\uparrow$$

Bei dieser Reaktion entsteht das SiO_2 als äusserst fein suspendierter Nebel, der entweder unmittelbar als Pulver gewonnen (z.B. nach dem Cottrell-Verfahren) und weiterverarbeitet oder sofort bei der Ablagerung auf einer feuerfesten Unterlage (Aufwachsstempel) zu Glas verschmolzen werden kann (Direktmethode). Die Verglasungstemperatur liegt hier mit etwa 1 200°C erheblich niedriger als bei der Verneuil-Methode aus kristallinem Quarz, der erst bei 1 710°C in den Glaszustand übergeht.

22 Darstellung von reinem synthetischen SiO_2-Glas unter Anwendung des Corning-Verfahrens

In der vorliegenden Arbeit wurde das SiO_2-Glas nach der Direktmethode des Corning-Patentes aus $SiCl_4$ hergestellt. Hierbei war es wesentlich, das Verfahren für die Gewinnung allerreinsten Materials für die wissenschaftliche Unter-

suchung auszubauen. Zu diesem Zweck sollten die Ausgangsprodukte nach Möglichkeit mit keinem anderen Material als Kieselglas in Berührung kommen. Die Apparatur wurde daher vollständig aus Kieselglas angefertigt.

221 $SiCl_4$-Reinigung

Als Rohstoff diente, wie schon erwähnt, Siliziumtetrachlorid, das von technisch reiner Qualität bei der Firma Riedel-de-Haen, Seelze b. Hannover, bezogen wurde. Laut dem mitgeteilten Analysenergebnis bestand das Produkt aus mehr als 97% $SiCl_4$. Eisen und Schwermetalle waren mit etwa 0,005% zugegen. Der Siedepunkt dieser leicht bräunlichen Flüssigkeit liegt zwischen 56 - 57°C, und ihre Dichte beträgt 1,480 Gr/cm^3 bei 20°C.

Um das Siliziumtetrachlorid, das in seiner reinsten Beschaffenheit völlig farblos und wasserklar ist, von seinen Verunreinigungen zu befreien, wurde es einer dreimaligen Rektifizierung unterzogen. Das geschah in einer aus Quarzglas bestehenden Destillationsapparatur mit Zwischenschaltung eines Hempel-Fraktionieraufsatzes. Erhitzt wurde im Sandbad mit einer elektrischen Heizplatte (Abb. 1).

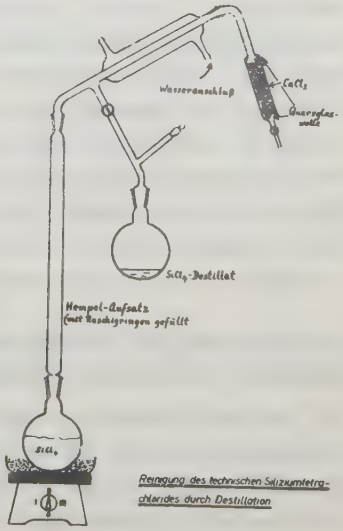


Abb. 1 Apparatur zur Rektifizierung von $SiCl_4$ techn.

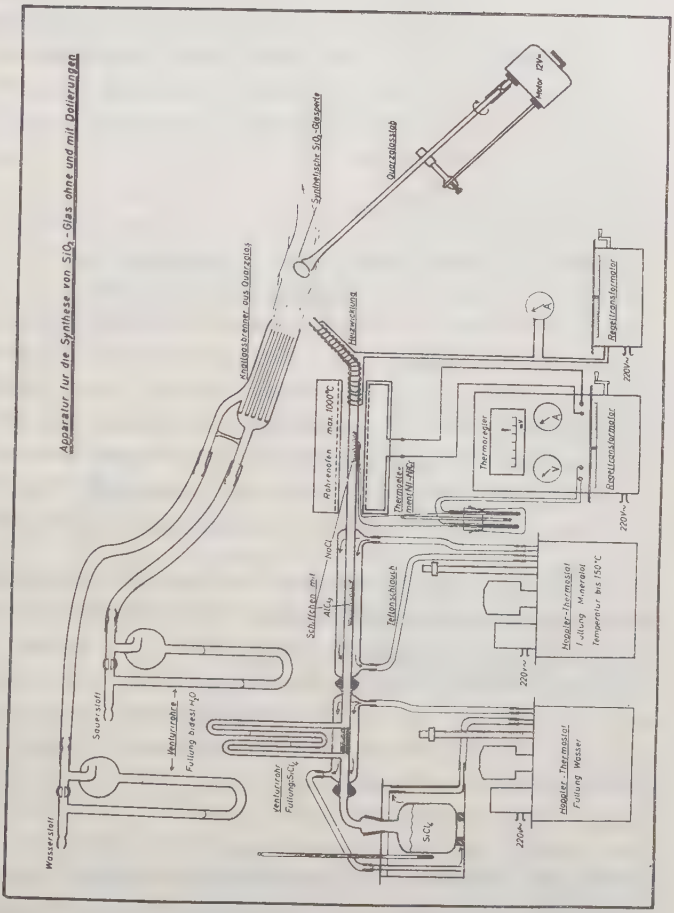

Apparatur für die Synthese von SiO2-Glas ohne und mit Dotierungen
Wasserstein
Sauerstoff
Ventilrohr
Füllung Diest. H2O
Ventilrohr
Füllung SiCl4
Schlitzen mit
AlCl3
HeCl
Rohrofen max. 1000°C
Heizwicklung
Quarzglasstab
Synthetische SiO2-Glasperle
Knallgasbrenner aus Quarzglas
Teflonschlauch
SiCl4
Thermostat mechanisch
Thermoregler
Elektrokontaktmanometer
Regulierthermostat
220V~
Ultrostat-Thermostat
Füllung Mineralöl
Temperatur bis 150°C
Ultrostat-Thermostat
Füllung Wasser

Abb. 2

222 Vorversuchsapparatur

Die Vorversuchsapparatur setzte sich zusammen einerseits aus der Verdampfungseinrichtung mit dem Verdampfungsgefäss, Venturirohr und der Dampfaustrittsdüse, andererseits aus der Verglasungseinrichtung, bestehend aus dem Knallgasbrenner mit der Gasversorgung aus Stahlflaschen durch Filter und Venturirohre.

.1 Verdampfungsvorrichtung

Als Verdampfungsgefäss wurde ein Kieselglasschliffkolben mit einem Volumen von 1000 ml benutzt. Seine zylindrische Form sollte eine gleichbleibende Verdampfungsoberfläche gewährleisten. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Tetrachlorides war ein Heisswasserumlauf über einen Höppler-Thermostaten für die Verdampfung ausreichend. Mit einer Pumpleistung von etwa 2 Litern pro Minute konnte die Wassertemperatur auf $0{,}2^{\circ}C$ konstant eingestellt und damit die $SiCl_4$-Dampfentwicklung entsprechend reguliert werden.

Das ebenfalls aus Kieselglas bestehende Venturirohr enthielt als Manometerflüssigkeit dreifach rektifiziertes Siliziumtetrachlorid. Um Kondensation in diesem Apparateteil zu verhüten, wurde die Venturidüse mit einem Heizmantel umgeben, in den Heisswasserumlauf eingeschaltet und auf die gleiche Temperatur gebracht wie das Verdampfungsgefäss. Aus demselben Grunde war es zweckmässig, das Manometerrohr aufrecht zu stellen.

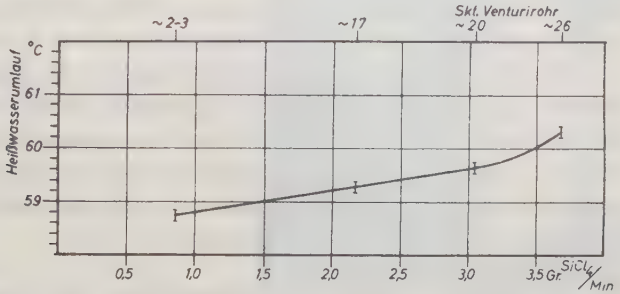
Durch ein zu einer Düse ausgezogenes Kieselglasrohr gelangte der zur Umsetzung kommende Tetrachloridstrom in die Flamme des Brenners. Die Verwendung von Kugelschliffen ermöglichte einen beweglichen Aufbau der Verdampfungsapparatur. Abbildung 2 zeigt die benutzte Gesamtanlage. Für die Darstellung undotierten synthetischen SiO_2-Glases schliesst sich an das Venturirohr unmittelbar ein Düsenrohr an.

.11 Bestimmung der zeitlichen $SiCl_4$-Verdampfungsmenge

Die in der Zeiteinheit verdampfte $SiCl_4$-Menge ist von der Temperatur des Heisswasserbades abhängig. Ihre Be-

stimmung als Beispiel für quantitatives Arbeiten wurde so durchgeführt, dass bei verschieden eingestellten Wasserbadtemperaturen die pro Zeiteinheiten (Minuten) verdampften Mengen als Kondensate in einem Messkolben, der durch Eiswasser gekühlt war, aufgefangen und durch Wägung ermittelt wurden. Parallel zu dieser Bestimmung erfolgte die Eichung des Venturirohres. Als Sicherheits-Kontrollgerät leistete es gute Dienste, insofern, als an seinem Manometerstand ständig festgestellt werden konnte, ob der Dampfstrom aufrechterhalten blieb und nicht z.B. durch ein Zuwachsen der Austrittsdüse behindert wurde.

Abb.: 3



.2 Verglasungseinrichtung

Gearbeitet wurde mit einem Knallgasbrenner. Ebenso wie die anderen Apparateteile, die mit den $SiCl_4$-Dämpfen in Berührung kamen, musste auch der Brenner aus Kieselglas gefertigt sein. Seine Bauart (ohne Mischkammer) entspricht dem Brenner von Fortey und Gross, verwendet bei Heraeus, Hanau (Espe, W. 1960). Durch Venturirohre, die in die Gaszuleitungen gelegt waren, wurde ein reproduzierbares Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff und damit eine reproduzierbare Flammentemperatur erreicht. Die Füllung der Venturirohre bestand aus bidestilliertem Wasser. Gasfilterröhrchen (gefüllt mit Verbandswatte) zwischen den Stahlgasflaschen und den Rohren

sollten eventuelle Staub- und Schmutzteilchen zurückhalten. Der Brenner brannte unter diesen Bedingungen mit farbloser Flamme.

223 Arbeitsbrenner

Im Verlauf dieser Arbeit wurde schliesslich ein Brenner entwickelt, der von der Bauart nach Abb. 2 (Fortey und Gross) weitgehend abweicht. Er gestattete reproduzierbarere Einstellungen der erwünschten Arbeitsbedingungen und gleichzeitig damit ein rationelleres Arbeiten.

224 Aufdampfprozess

Knallgasbrenner, $SiCl_4$-Düse und ein langsam rotierender Kieselglasstab als Aufwachsstempel standen in der Vorversuchsanlage in einer veränderlichen Anordnung zueinander. (Siehe Abb. 2) Grundsätzlich wurden hierbei die Siliziumtetrachloriddämpfe seitlich in die Flamme eingeblasen und die entstehenden SiO_2-Nebel, vom Flammendruck mitgerissen, gegen die hocherhitzte Aufwachsunterlage gerichtet. Sobald bei Inbetriebnahme der Syntheseapparatur die Siliziumtetrachloriddämpfe in die Brennerflamme einströmten, leuchtete diese grellweiss auf.

Die Glasbildung nach der Direktmethode ist abhängig von der Flammentemperatur und von der Menge der pro Zeiteinheit auf dem Stempel abgesetzten SiO_2-Nebel. Wird z. B. eine maximale Ablagerungsdichte überschritten, so findet keine Verglasung zu einem klaren Stück mehr statt, sondern nur eine Sinterung. Die Flammentemperatur ist ihrerseits auf unübersichtliche Weise bestimmt unter anderem vom Mischungsverhältnis $H_2 : O_2$, vom Mischungsverhältnis Knallgas : $SiCl_4$, von der Gasmenge, die unter diesem Verhältnis pro Zeiteinheit umgesetzt wird, sowie von der Gestalt der Flamme und ihren verschiedenen Temperaturbereichen. Die Menge des pro Zeiteinheit umgesetzten $SiCl_4$ und der Reaktionsbereich innerhalb der Flamme beeinflussen wiederum zusammen mit der Verglasungstemperatur die Aufwachsrate der Glasschicht. Zu geringe Temperaturen verhindern z.B. eine Verglasung,

zu hohe Temperaturen (über 1800°C) dägegen durch Überwiegen des Sublimationsprozesses jegliches Wachstum überhaupt.

Für zwei verschiedene Arten des Aufwachsens wurden die Bedingungen rein empirisch ermittelt und konnten aufgrund markierter Manometerstände (Venturirohre) und der Stellung des Stempels im Flammenbereich reproduzierbar eingestellt werden:

Einstellung a: Gewinnung kompakter SiO_2-Schmelzbirnen bei Arbeitstemperaturen und -bedingungen, die eine sofortige und einheitliche Verglasung ermöglichen.

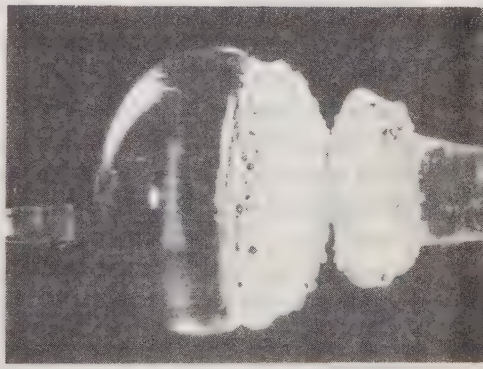


Abb.: 4 Synthetische SiO_2-Schmelzbirne

Einstellung b: Herstellung von Glasträneu unter Arbeitsbedingungen, die noch eine Verglasung bewirken, aber ein einheitliches Wachstum unterdrücken zugunsten zahlreicher lokaler Aufwachszentren unter Bildung vieler einzelner Glasträneu. Ähnliche Bedingungen herrschen an der Flammen-Schattenseite der nach Einstellung a hergestellten Schmelzbirne (Abb. 4).

Die Einstellung b hat weniger scharf begrenzte Bedingungen als Einstellung a und führte zunächst zur ungewollten Glastränenbildung. Eine Erklärung dafür ist im Vergleich zu Beobachtungen an dickeren SiO_2-Pulverablagerungen, die sich nachträglich nicht mehr zu blasenfreiem Glas verschmelzen liessen, folgendermassen denkbar: Unter den Versuchsbedingungen von Einstellung b wird auf der vorer-

hitzten Stempelaufdampffläche zunächst eine dünne Lage SiO_2-Pulver abgesetzt. Unter dem Einfluss der Flammenhitze reisst diese Pulverschicht unter Bildung kleiner Schollen auf, die im fortschreitenden Verglasungsprozess zu zahlreichen Schmelztröpfchen zusammenschrumpfen und nunmehr als Wachstumskeime wirksam werden. Bei genügend langer Aufwachsdauer entstehen birnenförmige SiO_2-Glastränen von einigen Millimetern Durchmesser und einigen Millimetern Länge. Ihre Gestalt zeigt, dass sie bevorzugt der Flamme entgegenwachsen.

Die Gewinnung der Versuchsperlen erfolgte so: Auf einen Stab von technischem Kieselglas wurde nach Methode a eine reine Glasschicht aufgebracht, um damit eine unter Umständen eintretende Diffusion von Verunreinigungen aus dem Geräteglas zu verhindern. Nach Methode b auf dieser synthetischen Glasschicht weitergezüchtete Tränen wurden von ihrer Unterlage abgebrochen und auf andere mit einer reinen SiO_2-Glasschicht vorpräparierte Stabenden aufgeschmolzen. Sie dienten als Aufwachsunterlagen für die Herstellung reiner grösserer Schmelzbirnen nach Methode a und später von solchen Glasperlen, die gleichzeitig mit Dotierungen versetzt wurden. Dickere Glasbirnen aus reinem SiO_2 konnten durch Schrägstellung der Schmelzkörper zur Flammenrichtung gewonnen werden. Obwohl im oxydativen Flammenbereich des Brenners gearbeitet wurde, ist keine nähere Aussage über seinen tatsächlichen Oxydationsgrad möglich. Ausserdem musste derjenige Flammenbereich benutzt werden, der günstige Aufwachsbedingungen ermöglichte. Beide sind nicht identisch miteinander. Deshalb wurden die gewonnenen Glasproben einer entsprechenden Nachbehandlung unterzogen (siehe Kap. 312.1).

225 Das synthetische SiO_2-Glas-Aufwachsprodukt

.1 Als Untersuchungsmaterial wurden Schmelzbirnen bis zu mehreren cm Durchmesser hergestellt, die bei sorgfältigem Arbeiten völlig blasenfrei waren (siehe Abb. 4). Im Gegensatz zu den dotierten Gläsern konnte das reine SiO_2-Glas makroskopisch und mikroskopisch (Becke'sche

Linie) völlig schlierenfrei erhalten werden. In der Schmelzbirne trat zuweilen eine einzige Schlierenschale an der Grenzfläche zur Aufwachsträne auf, vor allem dann, wenn die Zuchtträne längere Zeit offen liegengeblieben war. Sie ist in der glühenden Perle besonders gut zu sehen, ebenso wie bei dotierten Gläsern. Die Bildung dieser einzigen Schlierenschicht liess sich jedoch vermeiden, und zwar dann, wenn die Zuchtträne bei ausreichender Temperatur einige Minuten vorerhitzt worden war.

.2 Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigten die Glaskugeln zumeist kaum Spannungsdoppelbrechung. Mitunter trat jedoch Spannungsdoppelbrechung nach den vier Kreissektoren auf.

.3 Rekristallisationserscheinungen, wie sie bei technischen Kieselgläsern zu beobachten sind, die über längere Zeit auf 1200 bis 1300°C erhitzt wurden, traten beim synthetischen SiO_2-Glas nicht auf. Oberflächlich schwache Trübungen bildeten sich nur dann, wenn die Perlen vorher mit der Hand berührt worden waren.

6 Zur Reinheit des synthetischen SiO_2-Glases

Um die Verfärbbarkeit von Kieselglas durch Bestrahlung zu untersuchen, war es zuerst nötig, ein synthetisches SiO_2-Glas von grösstmöglicher Reinheit herzustellen. Nach den bekannten Farbzentrenmodellen kommen neben mechanischen Baufehlern nur kationische Verunreinigungen in Frage. Diese lassen sich einteilen in tetraederbildende Hauptverunreinigungen wie Al (O'Brien und Pryce) und Nebenverunreinigungen wie Alkalien, die als Ladungskompensatoren wirksam werden können (O'Brien und Pryce, Lell).

In der beschriebenen Apparatur sind Vorsichtsmassnahmen getroffen, um besonders diese Verunreinigungen zu vermeiden. Als Verunreinigungsquellen könnten zwar grundsätzlich alle Apparateteile und Ausgangssubstanzen in Betracht kommen, jedoch kann ihr Beitrag als so gering erachtet werden, dass sie sich nicht mehr bemerkbar machen. Ein geeigneteres Apparatematerial als Kieselglas gibt es für

diesen Zweck nicht, ebenso wenig ein besseres Reinigungsverfahren von Siliziumtetrachlorid als die Rektifizierung in Apparaten aus Kieselglas. Aus dem Gasversorgungsteil sind praktisch nur Gase selbst als Verunreinigungen zu erwarten. Als die wohl stärkste Verunreinigungsquelle kann die Laboratmosphäre angesehen werden. Nicht vermeidbar ist wegen des Arbeitens mit einer Knallgasflamme die Gegenwart kieselglasfremder Anionen und Wasser während des Aufdampfprozesses. Während fremde Anionen ausser OH^- in der Farbzentrenliteratur nicht mit in Erwägung gezogen worden sind, gelten Wasser bzw. auch Wasserstoff als vorkommende Verunreinigungen im Kieselglas.

Chemische Analysen mit gebräuchlichen Methoden werden an Empfindlichkeit weit übertroffen durch Absorptionsanalysen, soweit die Verunreinigungen in der Lage sind, Farbzentren zu bilden.

Die Reinheitsbeurteilung stützt sich in erster Linie auf die Absorptionsmessungen (siehe Kap. 321). Als weiteres Charakteristikum für die Reinheit einer SiO_2-Schmelzbirne kann das Ausbleiben von Schlieren und Rekristallisationserscheinungen angesehen werden. Da die Knallgasflamme sowohl vor wie auch bei dem Aufdampfen keine Alkaligegenwart anzeigte, so kann erwartet werden, dass das reine synthetische SiO_2-Glas frei von diesen Verunreinigungen ist. Im Vergleich damit wurde beobachtet, dass in der Flamme erhitztes technisches Kieselglas eine länger anhaltende Natrium-Flammenfärbung zeigt. Reines synthetisches SiO_2-Glas brachte die Knallgasflamme erst dann zu einem nur kurzen gelben Aufleuchten, wenn es mit der Hand berührt worden war oder einige Zeit gelegen hatte.

23 Herstellung synthetischer SiO_2-Gläser aus dotierten Siliziumtetrachloriddämpfen

231 Apparative Zusatzelemente

Die Dotierung wurde mit der in Abb. 2 gezeigten Apparatur vorgenommen. Sie ist gegenüber der bisher beschriebenen

Anlage (bis zum Venturirohr für $SiCl_4$) um zwei nach steigenden Verdampfungstemperaturen angeordnete Apparateteile erweitert und zwar der erste für Verdampfungen bis 200°C, der zweite für Verdampfungen bis etwa 1100°C. Dieser Aufbau ermöglichte kombiniertes Versetzen des Siliziumtetrachloriddampfes mit den Dämpfen von Aluminiumchlorid und Alkalichlorid, aber auch Einzeldotierung, je nachdem, welcher Apparateteil in Betrieb gesetzt wurde.

.1 Dotierung mit Al

Der das Venturirohr verlassende $SiCl_4$-Dampf trat in ein zur Hälfte mit einem Heizmantel versehenes Kieselglasrohr ein, in dessen Mitte ein Schiffchen (2 cm^3 Inhalt) mit wasserfreiem $AlCl_3$ eingeschoben werden konnte. Mit Teflon-Schläuchen, die eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber heissen Ölen und Fetten bis zu 200°C besitzen, wurde der Heizmantel ebenfalls an einen Höppler-Thermostaten angeschlossen, der mit Mineralöl gefüllt war.

.2 Dotierung mit Alkali

Das über den Ölheizmantel hinausragende Rohr führte durch einen mit Kanthal-Draht gewickelten elektrischen Heizofen und endete in einer mit einer Heizwicklung versehenen Düse. Der im Ofen befindliche Teil des Rohres diente zur Aufnahme eines mit Alkalichlorid gefüllten Schiffchens aus Kieselglas (2 cm^3 Inhalt). Zur Konstanthaltung der Verdampfungstemperatur war der Heizofen über einen Thermoregler mit thermischer Rückführung von einem Regeltransformator gespeist. Um Kondensation zu verhüten, wurde dieser Apparateteil auch dann beheizt, wenn Alkalidotierungen unterblieben.

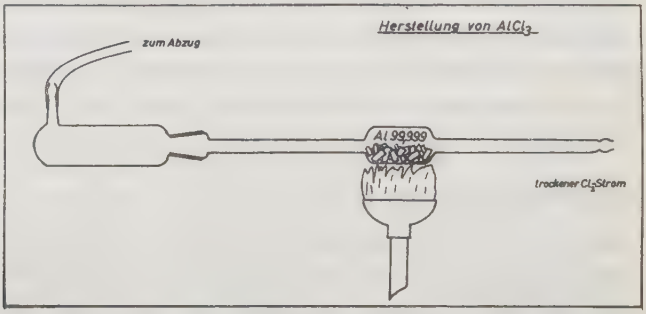
.3 Dotierung mit Bor oder Phosphor

Die Herstellung B- und P-dotierter synthetischer Gläser wurde nur vorversuchsweise durchgeführt, indem dem $SiCl_4$ 4 Vol-% der flüchtigen Dotierungsflüssigkeiten zugesetzt und zusammen bis zum Verdampfen erhitzt wurden.

232 Chemikalien für Dotierungen

Während die verwendeten Alkalichloride, der Borsäuretrimethylester und das Phosphortrichlorid analysenreine Chemikalien der Firma E. Merck, Darmstadt, waren, musste wasserfreies chemisch reines Aluminiumchlorid selbst hergestellt werden, weil es im Chemikalienhandel nicht erhältlich war. In einer Kieselglasapparatur (Abb. 5) wurde das Chlorid aus Aluminiummetall von 99,999 %-iger Reinheit durch Überleiten von getrocknetem Chlorgas (Stahlflasche) dargestellt und nach mehrmaliger Sublimation von spektralanalytischem Reinheitsgrad erhalten.

Abb. 5



Einen Anhalt für die Dotierungsmenge gaben die Dampfdrucke der Dotierungssubstanzen bei den Arbeitstemperaturen. In den folgenden Abbildungen 6 und 7 sind die Dampfdruckkurven von $AlCl_3$, LiCl, NaCl, KCl, RbCl und CsCl wiedergegeben. Für $AlCl_3$ wurden die Dampfdruckwerte aus dem Chem. Engen.Handbook 1950 entnommen, die der Alkalichloride fanden sich im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein 5. Auflage 1927 und im Taschenbuch für Chemiker von D'Ans-Lax. Zwischenwerte wurden nach der Gleichung (Clausius-Clapeyron)

$$\log p_2 - \log p_1 = \frac{\Delta v H}{4{,}573} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

(p_1, T_1; p_2, T_2 : Drucke und Temperaturwerte für zwei Punkte der Dampfdruckkurve) berechnet oder durch halblogarithmische Darstellung graphisch ermittelt.

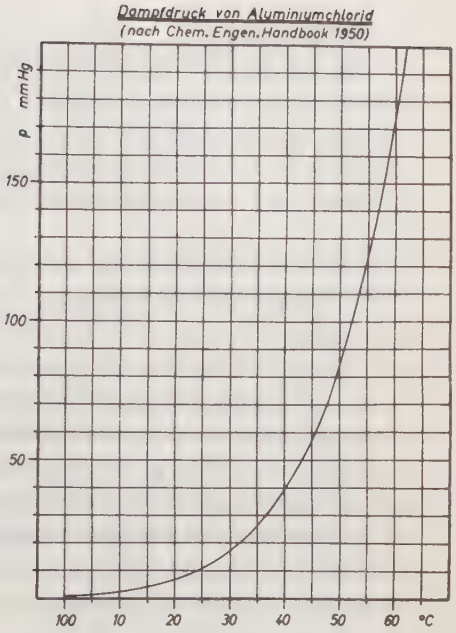


Abb. 6 Dampfdruckkurve von $AlCl_3$

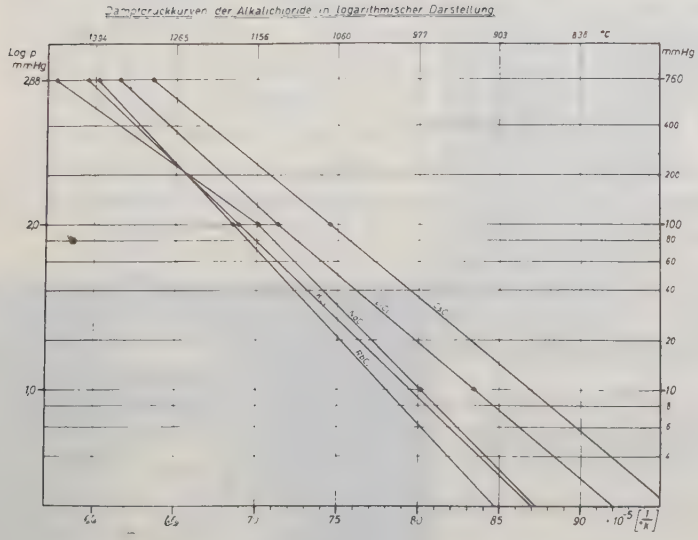


Abb. 7 Dampfdruckkurven der Alkalichloride

3 Das dotierte synthetische Aufwachsprodukt

Gegenüber undotierten Schmelzbirnen haben Verunreinigungszusätze anscheinend keinen wesentlichen Einfluss auf Grössenwachstum und Aufwachsgeschwindigkeit sowie auch auf Blasenfreiheit und Spannungsdoppelbrechung.

Unvermeidlich jedoch ist das Auftreten von Schlieren- und Rekristallisationszonen.

Schlieren

Die in den dotierten SiO_2-Schmelzbirnen beobachteten Schlieren sind nicht unregelmässig verteilt, sondern in zwiebelartigen Schalen angeordnet. Sie lassen sich ohne Hilfsmittel leicht erkennen, besonders gut in der noch wachsenden und weissglühenden Aufwachsbirne. Als Ursache stehen Lichtbrechungsunterschiede im Vordergrund, durch die sich Änderungen im Verunreinigungsgrad der Glassubstanz bemerkbar machen.

Um den Dotierungseinfluss zum Schalenaufbau festzulegen, wurde eine Schmelzbirne derart hergestellt, dass während des Aufwachsens dem $SiCl_4$-Dampf Na- und Al-Chloriddämpfe schubweise beigemischt wurden, und zwar siebenmal mit grösseren zeitlichen Zwischenräumen. Im Glaskörper konnten dann sieben Schlierenschalen beobachtet werden, die durch Zwischenlagen dickerer SiO_2-Glasschichten von einander getrennt waren (siehe Abbildung 8).

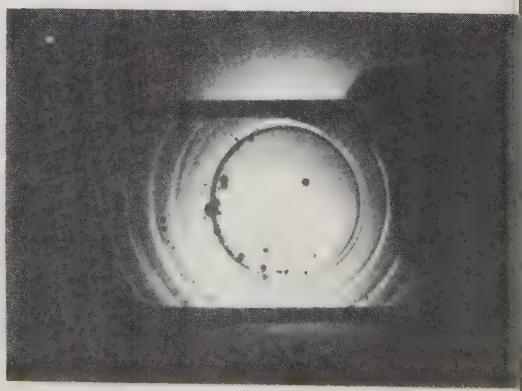


Abb. 8 Schlieren in einem dotierten Präparat.

Schlierenbildung trat bei allen synthetischen Gläsern auf, wenn dem $SiCl_4$-Strom irgendeine der benutzten Dotierungen zugesetzt war. Bei niedrigen Dotierungsdampfdrucken waren die Schlieren zwar weniger auffallend, aber immer noch deutlich zu erkennen.

Rekristallisationszonen

Während des Aufwachsens sowie nach dem Abkühlen der Schmelzbirnen, die aus dotierten $SiCl_4$-Dämpfen hergestellt waren, blieben die Schmelzoberflächen in allen Fällen unverändert klar und frei von Trübungen. Oberflächliche Korrosionserscheinungen traten an allen diesen Proben erst nach der generell durchgeführten Glühbehandlung (Kap. 312.2 a, b) hervor, solange sie nicht auf Schmelztemperatur erhitzt waren. Diese Trübungen sind besonders ausgebildet an Glaspräparaten, die aus Li-versetztem $SiCl_4$-Dampf synthetisiert waren. An dem Präparat, das sieben Schlierenschalen aufweist, zeigten sich nach Glühbehandlung ebenfalls oberflächlich sieben Korrosionsringe (Abb. 9).

Abb. 9 Rekristallisationserscheinungen (Ringe) an einem dotierten Präparat.

Da es bekannt ist, dass Kieselglas in Gegenwart von Lithium sehr leicht auskristallisiert, erscheint es naheliegend, dass obige Erscheinungen ebenfalls als Rekristallisationen zu deuten sind, die durch alle angeführten Verunreinigungen gefördert werden.

234 Beurteilung der Dotierung des synthetischen Glases

Das Mischungsverhältnis eines gesättigten Reaktionsdampfes lässt sich aus den Partialdampfdrucken der Einzelstoffe berechnen oder durch die in der Zeiteinheit einzeln verdampften Bestandteile direkt (Wägung der aufgefangenen Kondensate) oder indirekt (Rückstandswägung) ermitteln. Halbquantitative Angaben wären bereits mit der geschilderten Apparatur möglich, obwohl eine gleichförmige Verdampfung des $SiCl_4$ und seine Sättigung mit den Dotierungschloriden bei bestimmter Arbeitstemperatur noch nicht völlig gewährleistet ist. Schwankungen innerhalb der Temperaturkonstanz von $0,2^{o}C$ für die $SiCl_4$-Verdampfung verursachen verhältnismässig stärkere Schwankungen in der Dampfströmungsgeschwindigkeit und führen damit zu entsprechenden rhythmischen Konzentrationsänderungen des mit den Verunreinigungen beladenen $SiCl_4$-Dampfes. Weiterhin sind für höhere Strömungsgeschwindigkeiten keine Vorerhitzer eingebaut, um den Dampf auf die Temperatur zu bringen, bei der die Dotierungssubstanzen beigemischt werden. Das bedeutet aber, dass der Dampfdruck der Dotierungssubstanz durch oberflächliche Abkühlung zu einem gewissen Grad herabgesetzt wird. Deshalb entsprechen die Temperaturwerte an den Messtellen nicht den wahren Verdampfungstemperaturen und somit auch nicht den Dampfdrucken, die nach den Diagrammen diesen Temperaturen entsprechen. Demgemäss sind in den formelhaften Präparatbezeichnungen als Verdampfungsbedingungen nur die Temperaturen der Mess-Stellen angegeben.

Gegenüber den erwähnten Schwankungen in der Zusammensetzung des Reaktionsdampfgemisches besteht bei der Beurteilung des Verunreinigungsgrades der Glas-Schmelzbirne wegen noch nicht übersehbarer Vorgänge, die sich während des Aufwachsens an ihrer Oberfläche abspielen, eine weitaus grössere Unsicherheit. Vor allem sind Änderungen durch Verdampfungsverluste, besonders der Alkalizusätze, zu erwarten. Das Konzentrationsverhältnis der im Dampf vorliegenden Dotierungen steht wahrscheinlich zu dem sich in der Schmelzbirne einstellenden in keiner einfachen Beziehung. Die Gesamtverluste könnten durch die Bestimmung der Mischungs-

verhältnisse im Dampf sowie im synthetischen Glas erhalten werden. Dann wäre es auch möglich, die Einlagerungswahrscheinlichkeit z.B. des Al in Abhängigkeit von gleichzeitig verschieden angebotenen Alkalikonzentrationen (Lell 1960) analytisch zu untersuchen.

Bei einer Beurteilung des Verunreinigungsgehaltes eines Festkörpers ist jedoch ausserdem die Verunreinigungsverteilung zu beachten, wie sie sich beispielsweise deutlich bei lamellar verfärbten Quarzkristallen zeigt. Inhomogenitäten, die solchen Lamellen vergleichbar sind, treten in Form der beschriebenen Schlieren- und Rekristallisationsschalen in dotierten synthetischen Gläsern auf. Ihre Entstehung kann eine Folge von Oberflächenvorgängen während des Aufwachsens der Schmelzbirne sein und ausser durch Verdampfungsverluste durch Anreicherungs- und Abstossungseffekte erklärt werden. Die durch Sättigungsschwankungen und ungleichförmige Verdampfungen hervorgerufenen Konzentrationsschübe kommen für eine Erklärung der Inhomogenitäten anscheinend nicht in Frage. Sie ständen im Widerspruch zu der konzentrischen Anordnung der Schalen und ferner zu ihrer Anzahl, die gegenüber der Häufigkeit der Konzentrationswechsel des Reaktionsdampfgemisches als zu klein erscheint.

Neben einer inhomogenen Verteilung der Verunreinigungen im synthetischen SiO_2-Glas muss besonders für tetraederbildende Elemente auf verschieden mögliche Einlagerungsarten aufmerksam gemacht werden:

1.) Das Verunreinigungselement kann als Oxyd in mikrokristallinen Aggregaten auftreten und in Form von Einschlüssen vom Glas aufgenommen werden.

2.) Das Fremdelement wird als Einzelbaustein in das Gitter bzw. in das Netzwerk eingebaut, entweder als Zwischengitterion in die Hohlräume der Struktur oder substituiert in das Gerüst. Diese Einbauform liegt dem Farbzentrenmodell von O'Brien und Pryce zu Grunde, Nach Cohen (1954) steht der Färbbarkeitsgrad in direkter

Beziehung zum Einbauanteil des farbzentrenbildenden substituiert gebundenen Fremdelements. Damit wären beide Einbauarten voneinander unterscheidbar.

3.)Wenn das Modell von O'Brien und Pryce richtig ist, sind für substituiert eingebautes Al photochemisch verschieden wirksame Zentrenzustände wahrscheinlich; denn an lamellar verfärbbarem Quarz lassen sich gerade jene Lamellen additiv verfärben, die bei Bestrahlung farblos bleiben (Lietz und Hänisch). Ausserdem deuten die Auswirkungen reduktiver oder oxydativer Behandlungsarten am Kieselglas (Yokota-Effekt) ebenfalls auf photochemisch verschiedene Zentrenerregbarkeit hin.

Sobald genügend Mengen eines Kieselglases zur Verfügung stehen, kann eine chemische Analyse zwar Auskunft geben über den Gesamtgehalt der verschiedenen Verunreinigungen, allerdings auch nur grössenordnungsmässig. Die Analyse gestattet jedoch keine Aussage über Verteilung und Einlagerungsart der Fremdelemente, vor allem nicht derjenigen Anteile, die eine Farbzentrenbildung fördern. Dadurch ist es auch nicht möglich, die Farbzentrendichte eines synthetischen Glases aus der Zusammensetzung des Reaktionsdampfes herzuleiten bzw. ein Dampfgemisch vorauszuberechnen, aus dem ein synthetisches Glas mit bestimmter Farbzentrendichte hergestellt werden soll. Deshalb wurde auf Kontrollanalysen vorläufig verzichtet.

Der einzige und ausserdem empfindliche Nachweis für den farbzentrenfördernden Verunreinigungsanteil ist die Absorptionsmessung der bestrahlten Glasproben. Sie ist auch die einzige Methode, um festzustellen, welche Verdampfungstemperaturen für die Dotierungssubstanzen erforderlich sind, unter denen eine Farbzentrenbildung im Glas einsetzt.

Zur Kontrolle, ob sich der $SiCl_4$-Dampf auch wirklich mit Dotierungssubstanzen beladen hatte, diente für die Alkalien und Bor die Verfärbung der Knallgasflamme. Als Hinweis, ob die dem Dampf beigemischten Verunreinigungen auch in das

synthetische Glas eingebaut wurden, konnte für alle Fremdelemente das Auftreten der dann stets einsetzenden Schlierenbildung zusammen mit den Rekristallisationserscheinungen herangezogen werden. Ebenso wie die technischen Kieselgläser zeichneten sich auch die dotierten synthetischen SiO_2-Gläser durch eine hohe Resistenz gegenüber krassen Temperaturwechseln (Abschreckbarkeit) aus. Das ist ein Hinweis dafür, dass wirklich ein Kieselglas vorliegt.

3 Ergebnisse zur Strahlungsverfärbbarkeit von synthetischem SiO_2-Glas im Vergleich mit geschmolzenem Quarz

31 Experimentelles

311 Das Vergleichsmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen

Da die Erzeugung einer dem technischen Kieselglas gleiche Strahlungsfärbung in synthetischem SiO_2-Glas das Ziel dieser Arbeit ist, wurde ein Glas zur Gegenüberstellung benötigt. Als Vergleichsglas sollte das technische Kieselglas einer Quarzschmelze (Westdeutsche Quarzschmelze, Geesthacht) dienen, die ihr Glas aus klarem brasilianischen Bergkristall erschmilzt.

Ausserdem ergab sich die Frage, ob ein Glas gleicher Verfärbungseigenschaften auch aus anderen Quarzvarietäten bzw. verschiedenen Fundorten entsteht. Ausgangsmaterialien waren hierbei klare Einzelstücke der Quarzfarbvarietäten Rauchquarz (St. Gotthard), Rosenquarz (Khan Revier) und Amethyst (Brejinho und unbekannter Fundort, siehe Lietz u. Münchberg 1958).

Die grob zerkleinerten Kristalle, jede Farbvarietät gesondert, wurden nach gründlicher Säuberung mit Chlorwasserstoffsäure und mehrfachem Abspülen mit bidestilliertem Wasser in einem grossen Probierrohr aus Kieselglas getrocknet. Durch wiederholtes starkes Erhitzen auf etwa 1000°C und Abschrecken durch Eintauchen des Rohres in Wasser zersprangen die Kristalle in millimetergrosse Splitter, ohne mit dem Leitungswasser in Berührung gekommen zu sein. Das zersplitterte Material wurde je zur Hälfte, die eine Hälfte oxydativ nach 312.1, die andere reduktiv nach 312.21 (aber im Graphittiegel) zu verhältnismässig blasenfreien Gläsern verschmolzen.

312 Präparat-Nachbehandlungen

Um einen von Yokota (1952) beschriebenen Effekt der Unterdrückung der Strahlungsverfärbbarkeit durch Einwirkung oxydativer Medien in dieser Arbeit zu prüfen, wurden die Glasproben entsprechenden Nachbehandlungen unterworfen.

2.1 Oxydative Nachbehandlung durch Umschmelzen in einer mit Sauerstoffüberschuss brennenden Knallgasflamme.

Die Glasproben wurden zwischen zwei mit dicker synthetischer Glasschicht vorpräparierte Kieselglasstäbe geschmolzen und im Bereich des blauen Flammenkegels zu Fäden ausgezogen, gedrillt und wieder zu einer Schmelzkugel vereinigt.

2.2 Reduktive Nachbehandlung durch Umschmelzen oder Glühen in Gegenwart von Kohlenstoff ohne und mit Wasserstoff-Zusatz.

Benutzt wurden folgende Apparaturen:

1.) Widerstandsofen nach Tammann.
Das reduzierende Medium ist hier C bzw. CO. Als Probenbehälter diente ein Einsatztiegel aus Kohle, wie sie für Tammannöfen geliefert werden (Hersteller der Tiegel: Vereinigte Göttinger Werke). Die Probe wurde unter Luftzutritt 10 - 15 Min. Temperaturen zwischen 1500 - 1800° C ausgesetzt (Pyrometermessung). Unter Atmosphärendruck findet bei diesen Temperaturen noch keine wesentliche Sublimation des SiO_2 statt.

2.) Hochfrequenzofen (Generatortyp JGL 1,5 E/2 Telefunken) mit C und H_2 als reduzierende Medien.
Im Gegensatz zum Widerstandsofen ermöglicht die HF-Induktionsheizung die Verwendung einer Vakuumeinrichtung nach Abb. 7. Der evakuierbare Apparat ist aus Kieselglas angefertigt. Er setzt sich zusammen aus dem Heizgefäss und dem Verschlussaufsatz mit Absaugestutzen und Vakuumschliffhahn sowie einer Gasschleuse und einer eingesetzten Planscheibe zur Beobachtung der Probe. Im Heizgefäss ist ein Graphittiegel in Graphitgries zur Wärmeisolierung eingebettet. Als Probenbehälter ist er hier gleichzeitig Induktionswiderstand und damit Heizelement. Die Temperatur des Tiegels konnte mit einem Pyrometer durch die Planscheibe kontrolliert werden. Mit Hilfe einer Oel-Kapselluftpumpe (Leybold) wurde ein Vakuum bis zu 10^{-2} mm Hg erreicht.

Der Zweck der Vakuum-Heizeinrichtung war:

1.) Vorherige Reinigung des zu benutzenden Graphittiegels durch Entgasung bei 2000° C. Flüchtige Reduktionsprodukte werden dabei durch Verdampfung aus dem Tiegelmaterial entfernt. Die Entgasungsdauer betrug durchschnittlich 20 - 30 Minuten.

2.) Nachfolgendes reduktives Glühen der Proben unter Niederdruck oder unter H_2-Atmosphäre, die bei höheren Temperaturen ein stärkeres Reduktionsmittel als C und CO ist.
Die Glasproben wurden im allgemeinen 15 - 30 Minuten bei etwa 1500° C reduzierend geglüht.

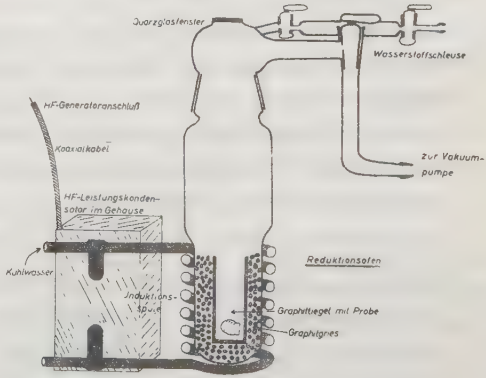


Abb.: 10 HF-Vakuumofen

313 Herstellung der Präparate für die Bestrahlung und optische Messung

Zum Vorschleifen der Stücke standen Diamantschleifscheiben mit den Körnungen 100 und 30 my zur Verfügung. Ihr Feinschliff erfolgte auf Spiegelglasscheiben mit Carborundpulvern der Korngrössen 800 - 1200 F (Arendal Sica). Eine sehr gute und gleichmässige Politur konnte auf einer rotierenden Lindenholzscheibe mit Ceroxyd (in Wasser aufgeschlämmt) erhalten werden.

Bei den für optische Untersuchungen bestimmten Präparatplatten wurde grösstes Augenmerk auf gute Planparallelität der durchstrahlten Flächen gelegt. Bei einer durchschnitt-

lichen Plattenfläche von 0,5 cm^2 waren die Präparate etwa 1 - 3 mm dick.

314 Strahlenquellen

Zu Beginn der Untersuchungen wurde mit einem ^{60}Co-Präparat (etwa 1,2 Curie) bestrahlt. Der Abstand Probe - Strahlenquelle betrug 11 mm.

Spätere Bestrahlungen erfolgten mit einer Wolframröhre (54 KV, 12 mA). Die Bestrahlungsdauer ist bei den einzelnen Glaspräparaten vermerkt. Der mittlere Abstand vom Röhrenfenster betrug etwa 3 cm.

315 Absorptionsmessung

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde das Spektralphotometer Q II von Zeiss benutzt. Mit Hilfe eines Kieselglaslinsensystems und einer Präzisionsverschiebevorrichtung wurden Messungen nach der Vergleichsmethode, bei der Reflexionsverluste und die Eigenabsorption ausgeschaltet sind, an planparallel geschliffenen Präparaten durchgeführt.

Die Absorptionskonstanten K (cm^{-1}) der einzelnen Messpunkte des Absorptionsspektrums ergeben sich aus der Gleichung:

$$J = J_0 \cdot e^{-kd}$$

J und J_0 bedeuten die abgelesenen Galvanometerausschläge und d die durchstrahlte Schichtdicke des Präparates in cm. Gemessen wurde im Bereich des Spektrums von 1239 - 200 nm entsprechend 1,0 bis 6,2 eV. In den Absorptionskurven sind die Wellenlängen stets nach ihren Energiewerten in Elektronenvolt (eV) angegeben.

Sofern nicht anders vermerkt, liegen Vergleichsmessungen gegen reines synthetisches nicht nachbehandeltes und unbestrahltes SiO_2-Glas vor.

316 Bezeichnung der Präparate

Die wesentlichen Merkmale eines Präparates nach Herstellungsbedingungen, Nachbehandlung und Strahlungseinwirkung

sind in dieser Arbeit in Anlehnung an die Phosphor-Aktivierungs-Symbolik formelhaft wie folgt charakterisiert: So lautet z.B. die volle Bezeichnung einer Probe:

SiO_2 (59,8) : Al (150); Na (900)-$red_{HF90'}$ -G_{12^h}
oder
SiO_2 (59,8) : Al (150); Na (900)-$ox_{30'}$- $X_{W30'}$.

In der Kurzschreibweise bedeuten im Einzelnen:

SiO_2 (59,8) = SiO_2-Glas ($SiCl_4$-Heiz-Wasserbadtemperatur 59,8°C entsprechend einer $SiCl_4$-Verdampfungsmenge von 3,25 Gramm/Minute)

Al (150) = Al-Dotierung ($AlCl_3$-Verdampfung bei einer Oel-Heizbadtemperatur von 150°C)

Na (900) = Na-Dotierung (Verdampfung bei einer Heizofentemperatur von 900°C an der Messstelle des Thermoelementes)

Die Dotierungen werden hier immer durch ihr Elementsymbol angegeben. Die Abkürzung (ug) hinter dem Elementsymbol bedeutet, dass es sich hier um ein Präparat von einem qualitativen Vorversuch mit dem entsprechenden Verunreinigungselement handelt.

Die Nachbehandlungen der Präparate sind durch folgende Abkürzungen bezeichnet:

oN = ohne Nachbehandlung, wie hergestellt

$red_{T\ 30'}$ oder $_{HF\ 30'}$ = 30 Minuten dauernde Nachbehandlung im Tammann- oder HF-Ofen

$ox_{30'}$ = 30 Minuten dauerndes Umschmelzen in der oxydierend wirkenden Knallgasflamme

(Bei den Kieselglaspräparaten aus Quarzvarietäten bedeuten red und ox stets Schmelzen des kristallinen Ausgangsmaterials unter diesen Bedingungen)

$G_{12}h$ = 12 Stunden Gammabestrahlung mit ^{60}Co

$X_{W\ 30'}$ = 30 Minuten Röntgenbestrahlung

Übrige nicht synthetische Gläser sind so bezeichnet:

Technisches Kieselglas (Industrieprodukt)	= KGl/techn.
Kieselglas aus Rauchquarz geschmolzen	= KGl/RQ
" " Rosenquarz "	= KGl/RosQ
" " Amethyst "	= KGl/Ameth.

32 Die Absorption von reinem synthetischen SiO_2-Glas

321 Absorptionsspektren

Alle nach Kapitel 2 2 hergestellten reinen synthetischen SiO_2-Gläser zeigen keinerlei Strahlungsverfärbung, weder nach reduktiver noch oxydativer Nachbehandlung.

In der Abbildung 11 sind die entsprechenden typischen Absorptionsspektren dargestellt.

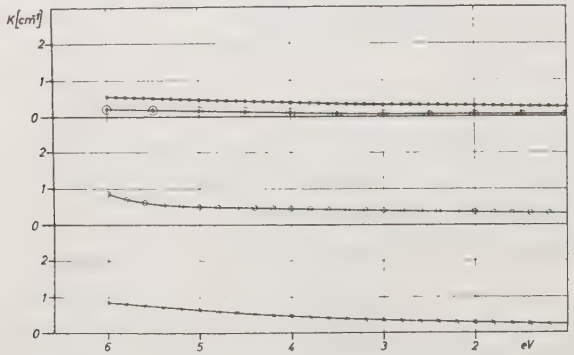


Abb.: 11

SiO_2 - oN

SiO_2 - Absolute Absorption

SiO_2 - $red_{Hf20'}$ - $X_{W\ 120'}$

SiO_2 - $ox_{20'}$ - $X_{W\ 120'}$

Zu beachten ist, dass die K (cm^{-1})-Werte auf der Ordinate aufgetragen sind. Gemessen wurde gegen Luft und eine Korrektur auf Reflexionsverluste (absolute Absorption) nur für die unbestrahlte oN-Kurve durchgeführt.

Im Vergleich mit technischen oder dotierten synthetischen SiO_2-Gläsern ist die Röntgenbestrahlung von 2 Stunden ausreichend, um eine Anwesenheit von Farbzentren anzuzeigen. Es deuten sich jedoch vor allem keine Banden an, und die Kurvenzüge der Präparate fallen mit denen unbestrahlter praktisch zusammen. Selbst der Anstieg oberhalb 5,5 eV im reduktiv nachbehandelten Glas ist bereits vor Bestrahlung vorhanden und sollte damit auf das reduzierende Erhitzen

zurückzuführen sein.

122 Nachprüfung des "Yokata-Effektes"

Nach Yokata (1952) ist die Strahlungsverfärbbarkeit eines Kieselglases von seinen Herstellungsbedingungen abhängig. An einem oxydierend erschmolzenen Glas führt erst eine reduktive Nachbehandlung zum Aufbau der A-Bande (2,3 eV) durch Bestrahlung.

Das synthetisch gewonnene SiO_2-Glas konnte in der Knallgasflamme unter s o l c h e n Bedingungen entstanden sein, dass die angeführte reduktive Nachbehandlung nicht wirksam genug war. Dieses wurde geprüft, indem die Glühtemperaturen zwischen 1100 und 1800° C bei Einwirkungszeiten bis zu 4 Stunden variiert wurden. Es stellte sich jedoch auch dann keinerlei Strahlungsfärbung ein. Das Absorptionsspektrum zeigt praktisch keine Abweichungen gegenüber dem oberen Kurvenzug von Abb. 11. Das vorliegende unverfärbbare SiO_2-Glas entspricht damit in seiner optischen Qualität mindestens dem Suprasil (Heraeus, Hanau) und dem Corning purified silica (Cohen 1955, Lietz u. Münchberg 1958).

Dieses Ergebnis gab zu folgenden Überlegungen Anlass:

1.) Wenn in dem von Yokota verwendeten Kieselglas die photochemisch wirksamen Farbzentren als Sauerstofflücken (mechanische Baufehler) bei der reduktiven Nachbehandlung entstehen, dann müssten auf diesem Wege ebensolche auch im synthetischen SiO_2-Glas erzeugt werden können.

2.) Wenn die typische Strahlungsfärbung des Kieselglases dagegen auf eine Si-Substitution durch Al zurückzuführen ist, müsste der Yokota-Effekt mit diesem chemischen Baufehler im Zusammenhang stehen und lediglich entsprechende Zentrenzustände auslösen:

   a) Unterdrückung (Blockierung) der photochemischen Wirksamkeit durch oxydierendes Erschmelzen;

   b) Wiederherstellung der photochemischen Wirksamkeit (Sensibilisierung) durch reduktive Nachbehandlung

(Lietz u. Hänisch, 1959).

Strahlungsfärbung nach reduktiver Behandlung sollte dann auch im vorliegenden synthetischen SiO_2-Glas die Gegenwart photochemisch wirksamer Verunreinigungen anzeigen.

Aus obiger Überlegung folgt also:

1.) Im vorliegenden reinen synthetischen SiO_2-Glas sind ohne Rücksicht auf reduktive oder oxydative Herstellungsbedingungen keine photochemisch wirksamen mechanischen Baufehler vorhanden. Dieses widerlegt auch die Annahme von Lautout (1956), die aufgrund ihrer Versuche im Sonnenofen ebenfalls die Färbung nur auf die Struktur zurückführt.

2.) Es werden auch weder durch reduktive noch oxydative Herstellungsbedingungen oder Nachbehandlungen photochemisch wirksame Baufehler erzwungen (Yokota 1952).

3. Hiermit wird erneut die Annahme gestützt, dass zur Kieselglasfärbung chemische Verunreinigungen eine notwendige Voraussetzung sind (O'Brien, Mitchell u. Paige und andere).

4.) Es folgt weiter, dass in diesem nicht dotierten synthetischen SiO_2-Glas auch keine chemischen Verunreinigungen vorliegen können, die photochemisch wirksam sind.

Damit ist ausreichend sichergestellt, dass die Syntheseapparatur sauber genug arbeitet, um optisch leere Gläser zu liefern, und es möglich ist, mit der gleichen Apparatur dotierte Schmelzbirnen mit definierten Verunreinigungen herzustellen.

Die von Lell (1960) benutzte SiO_2-Ausgangssubstanz entwickelt Bestrahlungsbanden und ist daher nicht optisch leer. Trägt man nicht die optische Dichte (Optical Density) gegen die eV-Werte auf, sondern gibt auf der Ordinate die Absorption in K (cm^{-1})-Werten an, so wird es besonders deutlich, dass das Grundmaterial schon alle drei Hauptbanden

des Kieselglases (2,3 eV ; 4,15 eV und 5,7 eV) im Strahlungs-Absorptionsspektrum enthält. Ausserdem wird in der Arbeit von Lell der Yokota-Effekt nicht zur Prüfung des Ausgangsmaterials (Dow Corningglas) herangezogen.

23 Nachprüfung auf mechanische Baufehler

Im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden (z.B. Seitz 1946), die bevorzugt dem Schottky-Fehlordnungstypus angehören, kann Röntgen- oder Gammabestrahlung im Kieselglas und Quarz offenbar keine mechanischen Fehlordnungen hervorrufen, wohl aber Neutronenbeschuss (z.B. Mitchell u. Paige 1956). Eckstein (1955) fand bei Ausläuferabsorptionsmessungen bis zu etwa 1400°C, dass im Quarz oberhalb 800°C reversibel eine mit der Temperatur sich erhöhende Bande aufgebaut wird, die sie einer Frenkel-Fehlordnung zuschreibt. Diese Bande könnte ihrer Lage und Ursache nach mit der n^{o}-(C)-Bande (5,7 eV) für Quarz und Kieselglas identisch sein. Um zu prüfen, ob sich eine solche thermisch erzwungene Fehlordnung einfrieren lässt, wurden mehrere Präparate des reinen synthetischen SiO_2-Glases auf Schmelztemperatur erhitzt und durch Eintauchen in Wasser spontan abgeschreckt. Ihre Absorptionsspektren zeigten jedoch praktisch weder unbestrahlt noch bestrahlt eine Abweichung gegenüber Abb.1.

33 Die Absorption von dotierten synthetischen SiO_2-Gläsern

330 Vorversuche zur Erzeugung von Farbzentren durch Verunreinigungszusätze

Nach der Feststellung, dass undotiertes synthetisches SiO_2-Glas unter Röntgen- oder Gammabestrahlung keinerlei Absorptions(spektren)banden entwickelt, wurden ungesteuerte Verunreinigungsversuche durchgeführt, um solche Dotierungen zu finden, die eine dem technischen Kieselglas gleiche Strahlungsfärbung ermöglichen. Die Dotierungen erfolgten in Anlehnung an verschiedene in der Literatur bestehende Färbungshypothesen. Da für Kieselglas die A-Bande (2,3 eV) als Ursache der grauvioletten Strahlungsfarbe typisch und in dieser Arbeit alleiniges Untersuchungsobjekt ist, genügte zur Orientierung auf eine erreichte Verfärbbarkeit die visuelle Beobachtung der bestrahlten Präparate. Quantitative Einflüsse auf das UV-Spektrum durch solche Verunreinigungen nach Art und Konzentration sollen weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

330.1 Verunreinigungen, mit denen keine Strahlungsfärbung erzielt wurde

Bei folgenden verunreinigten Gläsern bleibt eine sichtbare Verfärbung (Absorptionsbanden im Sichtbaren) nach Bestrahlung aus, auch wenn die Präparate nach Kap. 312 nachbehandelt waren:

1.) SiO_2: Alkali (Li, Na, K, Rb, Cs)
2.a) SiO_2: B
2.b) SiO_2: B, Na
3.) SiO_2: P

Im Falle von Bor steht das gefundene Ergebnis im Einklang mit den Untersuchungen an synthetischen Quarzkristallen, die unter Zusatz von Bor gezüchtet wurden (Thomas, Brown 1960)

330.2 Verunreinigungen, die eine Strahlungsverfärbbarkeit ermöglichen

Diese Dotierungen wurden auf Grundlage des Modells von

O'Brien und Price vorgenommen, die ein ($AlO_{4/2}$)-Tetraeder an Stelle eines ($SiO_{4/2}$)-Tetraeders annehmen, dessen fehlende positive Ladung durch ein Wasserstoffion oder Alkaliion auf Zwischengitterplatz neutralisiert ist.

Dem Modell entsprechend gestattet die benutzte Apparatur Al in Gegenwart von Wasser einzubauen bzw. den Wasserstoff teilweise durch Alkalien zu ersetzen:

a) SiO_2: Al, H und b) SiO_2: Al, H (und Alkali)

Bisher war ungeklärt, ob das Wasserstoffion (Proton) oder auch das Alkaliion als Ladungskompensator wirksam werden und nicht doch Ladungskompensationen durch Sauerstofflücken erfolgen.

Unter beiden obigen Versuchsbedingungen traten Strahlungsfärbungen ähnlich wie beim technischen Kieselglas auf, überraschenderweise auch ohne Alkalizusatz (Lell 1960). In jedem Fall waren jedoch diese Färbungen an den red-Präparaten ebenso schalenartig angeordnet wie die in Kap. 233 geschilderten Schlieren- und Rekristallisationsschalen. In Bild 12 ist diese Färbungsanordnung für das mit 7 Dotierungsschüben verunreinigte synthetische SiO_2-Glas dargestellt.

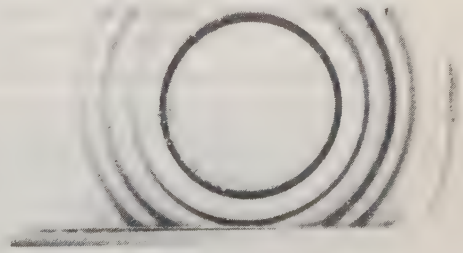


Abb.: 12
Färbungsanordnung in einem dotierten SiO_2-Glas-Präparat

Die Verfärbbarkeit des reinen synthetischen SiO_2-Glases bei Al-Zusatz bildete die Grundlage für die in den folgenden Kapiteln behandelte nähere Untersuchung.

331 Das technische Vergleichsglas

Zum Vergleich der synthetisch erzeugten Bestrahlungsfarben mit denen eines handelsüblichen, aus geschmolzenem Berg-

kristall hergestellten Glas wurde ein Gerätekieselglas der Westdeutschen Quarzschmelze, Geesthacht, gewählt. In Abb. 13 sind die Absorptionskurven der reduktiv und oxydativ nachbehandelten, bestrahlten und nahezu homogen verfärbten Proben dargestellt.

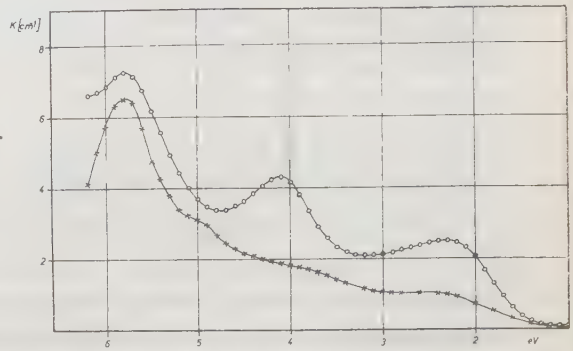


Abb.: 13
Technisches Vergleichsglas - 30 Min. 54 KV
12 mA
o-o-o red
x-x-x ox

Die Kurve des Präparates KG1/techn. - red - X_{30}, weist die typischen Strahlungsbanden bei 2,3 , 4,1 und 5,7 eV auf. Ihre Maxima - $K(cm^{-1})$-Werte verhalten sich etwa wie 1 : 2 : 3.

Das Absorptionsspektrum der Probe KG1/techn. - ox - X_{30}, ist dagegen wesentlich verändert. Im Gegensatz zu mild oxydativ erschmolzenem Kieselglas von Yokota hat die oxydative Nachbehandlung am vorliegenden technischen Kieselglas den A-b-Bandenkomplex nicht völlig unterdrückt, sondern seine Intensität lediglich stark geschwächt. Wiederholte Umschmelzversuche unter möglichst stark oxydierenden Bedingungen (hoher Sauerstoffüberschuss in der Knallgasflamme) erbrachten keine weitere Intensitätssenkung. Obwohl daran gedacht werden kann, dass eine oxydative Nachbehandlung eines Glases nicht ebenso wirksam ist wie ein primäres oxydatives Schmelzen von Quarzpulver (Yokota 1952), verlangt der Effekt von Yokota weitere Beachtung und erweiternde Untersuchungen.

Eine starke Schwächung erleidet ebenfalls die B-Bande. Die C-Bande hingegen erscheint nahezu ebenso stark entwickelt wie in der reduktiv behandelten Probe, was wie-

derum im Gegensatz zu den Beobachtungen von Yokota steht. Als Ausbuchtung im Kurvenzug macht sich die 242 mu Bande (Ge-Verunreinigungsbande nach Canina) bemerkbar. Dieses kann auf die starke Rückentwicklung der B-Bande zurückzuführen sein. Das Gesamtbild der oxydativ nachbehandelten Kieselglasprobe lässt immerhin noch erkennen, dass es sich hierbei um ein Kieselglasabsorptionsspektrum handelt.

§32 Synthetisches SiO_2-Glas mit Al-Zusatz

§32.1 Spektrum der oN-Präparate

Um am Beispiel SiO_2 : Al die Färbungsintensität in Abhängigkeit von der Verunreinigungskonzentration zu untersuchen, wurde eine Präparateserie mit steigenden Al-Gehalten hergestellt. In der folgenden Tabelle sind die Präparate mit ihren Herstellungsbedingungen zusammengestellt:

Präparat-Nr.	Kurzbezeichnung der Proben	Absorptions-Kurven-Nr.
1	SiO_2(58,9):Al(110)	1
2	SiO_2(58,9):Al(120)	2
3	SiO_2(58,9):Al(130)	3
4	SiO_2(58,9):Al(140)	4
5	SiO_2(58,9):Al(150)	5

Nach gleichmässiger X-Bestrahlung (120 Minuten) zeigten alle diese Proben, die keiner Nachbehandlung unterzogen waren, bräunliche, von dem Vergleichsglas abweichende Färbungen. Die Verfärbung setzt bei dem Glas SiO_2 (58,9) : Al (120) - oN - X ein, und die Farbtiefe nimmt bei den Gläsern mit steigenden Al-Gehalten zu. In der Abb. 14 sind die entsprechenden Absorptionsspektren der in der Tabelle aufgeführten dotierten SiO_2-Gläser dargestellt.

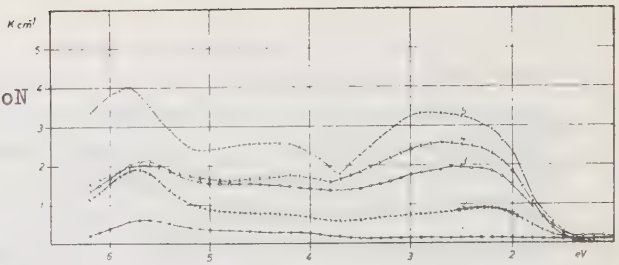


Abb.: 14
SiO_2:Al (110-150)-oN
X_{W120}'

Ihre Absorptionskurven zeigen nur wenig Ähnlichkeit mit der des bestrahlten technischen Vergleichsglases. Obwohl zwar A-, B- und C-Maximum mit etwa kieselglasgleicher Lage vorhanden sind, besteht hier ein völlig abweichendes relatives Banden-Intensitätsverhältnis. Die Kurven zeigen eher Ähnlichkeit mit einer bei Rauchquarz in Schwingungsrichtung ω = Omega gemessenen Absorptionskurve. Weitere nicht angeführte Präparate mit Al-Dotierung zeigen im wesentlichen das gleiche Absorptionskurvenbild.

Der A-Bandenkomplex weist eine relativ regelmässige Abhängigkeit vom Al-Zusatz auf. Seine Intensität steigt innerhalb eines gewissen Schwankungsbereiches, wobei sich das Maximum bei steigendem Al-Gehalt der Proben etwa von 2,3 eV gegen 2,8 eV verlagert. Vermutlich ist für diese Maximaverschiebung eine sich mit der Al-Konzentration relativ stärker entwickelnde b-Bande (Lautout 1956, Lietz und Münchberg 1958, Levy 1956) verantwortlich zu machen.

Die B-Bande erscheint breit und undeutlich und erst bei höherer Al-Verunreinigung. Ein tiefes Minimum trennt sie vom A-Bandenkomplex ab.

Die C-Bande wird im Vergleich zur A-Bande unregelmässig entwickelt. Neben schwankenden Maximalagen zeigen die Intensitäten wenig Beziehung zur Höhe der A-Bande. Während die C-Bande bereits bei Gläsern SiO_2 (58,8) : Al (80) angedeutet ist, erscheint die A-Bande erst bei Proben SiO_2 (58,9) : Al (über 110). Wenn auch der Aufbau der C-Bande durch die Gegenwart von Al offenbar gefördert wird (wegen der allgemeinen Tendenz mit der Al-Konzentration

anzusteigen), so scheinen die Banden nicht gekoppelt zu sein.

Neben der Tatsache, dass alleiniger Aluminiumzusatz in Gegenwart von Wasser, das wegen der Benutzung einer Knallgasflamme nicht auszuschliessen ist, eine Strahlungsverfärbbarkeit ermöglicht (im Gegensatz zu Befunden von Lell), überraschte weiterhin der Umstand, dass sich eine Färbbarkeit eingestellt hatte, obwohl die Gläser im Knallgasgebläse unter wahrscheinlich mild oxydierenden Bedingungen hergestellt waren. Mild oxydierende Bedingungen verhindern nach Yokota aber eine mit dem Auge erkennbare Strahlungsverfärbbarkeit bzw. das Auftreten des A-Bandenkomplexes im Spektrum und verursachen einen starken Intensitätsabbau im übrigen Teil des Spektrums. Dieser Effekt, der nur im Zusammenhang mit dem Schmelzen von kristallinem Quarz beschrieben ist, und nicht für oxydative Nachbehandlungen, wäre auch für die Al-dotierten Gläser zu erwarten gewesen, weil der Syntheseprozess mit dem Schmelzprozess eher vergleichbar sein sollte als eine nachträgliche Einwirkung. Erst reduzierende Nachbehandlungen bringen nach Yokota die volle Strahlungsverfärbbarkeit hervor.

332.2 Auswirkung der red - und ox-Nachbehandlung

Ebenso wie beim Vergleichsglas waren durch oxydative und reduktive Nachbehandlungen nur relative Intensitätsänderungen zu erwarten. Die Absorptionsspektren sind in Abb. 15 dargestellt und zwar für SiO_2 (58,9) : Al (150) nach einer Bestrahlungszeit von nur 30 Minuten.

Zum Vergleich ist die Absorptionskurve eines Präparates SiO_2 (58,9) : Al (150) - oN eingezeichnet, um gelegentlich auftretende Abweichungen gegenüber den Kurven in Abb. 15 zu zeigen. Obwohl ein Minimum zwischen A- und B-Bande fehlt, und die C-Bande stark erhöht ist, bleibt der Kurvencharakter infolge der in allen Fällen nur schwach angedeuteten B-Bande vergleichbar.

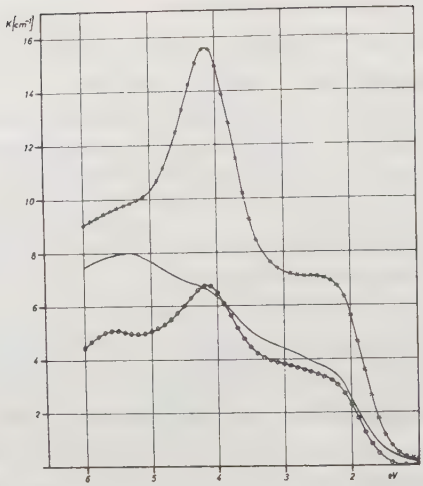


Abb. 15
SiO_2, (58,9):Al(150)-
X_{W30}

——— oN
o o o o o red
x x x x x ox

In beiden Spektren der nachbehandelten Präparate, sowohl oxydativ als reduktiv, wird das Kurvenbild dadurch erheblich geändert, dass sich die B-Bande mehr oder weniger stark heraushebt. Beide Kurvenzüge gewinnen damit Ähnlichkeit mit dem typischen Kieselglasspektrum und zwar wegen der relativ wenig entwickelten C-Bande mit dem von Herasil (Heraeus, Hanau) (Lietz und Münchberg, 1958). Im wesentlichen sind die untypischen Spektren der Präparate oN anscheinend auf die gar nicht oder nur schwach entwickelte B-Bande zurückzuführen. Die Ursache für ihre Unterdrückung kann in den Herstellungsbedingungen der synthetischen Glasperlen begründet liegen, die durch Nachbehandlung beseitigt wird.

Bedeutsamer als der Unterschied in der Bandenzusammensetzung zwischen behandelten und nicht nachbehandelten Präparaten erscheint der Intensitätsunterschied zwischen oxydativ und reduktiv nachbehandelten Proben. Obgleich die relativen Bandenintensitäten zwischen beiden Behandlungsarten infolge von Inhomogenitäten nicht exakt ver-

gleichbar sind, tritt eine deutliche Erhöhung für das oxydativ nachbehandelte Präparat auf. Dem A-Maximum folgt ein leichtes Minimum. Die B-Bande ist mehr als doppelt so hoch wie die A-Bande, und die visuelle Farbe der Probe ist eindeutig grauviolett. Demgegenüber zeigt das Spektrum der reduktiv nachbehandelten Probe kein Minimum zwischen A- und B-Bande. Das B : A - Bandenverhältnis ist kleiner als 2. Die Farbe ist bräunlich statt violett. Bis zur Grenze des Sichtbaren (etwa 3 eV) zeigen die Spektren der reduktiv nachbehandelten und nicht nachbehandelten Proben durch Erhöhung im 3 eV-Bereich etwa gleichen Verlauf bei ähnlicher Farbe.

Die relative Intensitätsabhängigkeit durch oxydative und reduktive Nachbehandlung ist zwar nicht am selben Präparat erhalten worden, jedoch zeigte sich bei Wiederholungsversuchen an weiteren Präparaten die gleiche Abhängigkeit.

Der A-b-Bandenkomplex ist in allen Kurven vorhanden. Es liegt also in keinem Fall eine völlige Farbunterdrückung vor. Der Yokota-Effekt besteht in einer allgemeinen Bandenschwächung bis zur völligen Unterdrückung der A-Banden bei oxydierendem Schmelzen von Quarz. Oxydierende Nachbehandlung des Vergleichsglases brachte nicht den von Yokota beobachteten Effekt sondern nur eine gewisse Intensitätsschwächung hervor. Es scheint deshalb berechtigt, hier von einem Yokota-Teileffekt zu sprechen. Ein Effekt in umgekehrter Richtung mit einem Intensitätsabbau durch reduktive Nachbehandlung wird am vorliegenden Glas SiO_2 (58,9) : Al (150)-red-X_{W30}, beobachtet. Dieser kann als inverser Yokota-Effekt bezeichnet werden.

533 Kombinierte Dotierung: Aluminium mit Alkalien kleiner Ionenradien (Lithium, Natrium)

Da die Alkalien Na und Li nach dem Modell von O'Brien und Price als Ladungskompensatoren in Betracht gezogen werden, und besonders Li im Quarz und Kieselglas spektralanalytisch als häufige Verunreinigung ermittelt worden ist, interessiert es, zu erfahren, ob und wie sich das Strahlungs-Ab-

sorptionsspektrum des mit Aluminium dotierten synthetischen SiO_2-Glases ändert, wenn man Al mit einem dieser Kationen gleichzeitig zusetzt. Wasserstoff bzw. Wasser sind stets - bedingt durch die Knallgasflamme - bei der Glassynthese zugegen.

333.1 SiO_2-Glas mit Al- und Li-Zusatz

Abb. 16 zeigt die Spektren der nicht nachbehandelten sowie der oxydativ und reduktiv nachbehandelten Proben solcher Zusammensetzung.

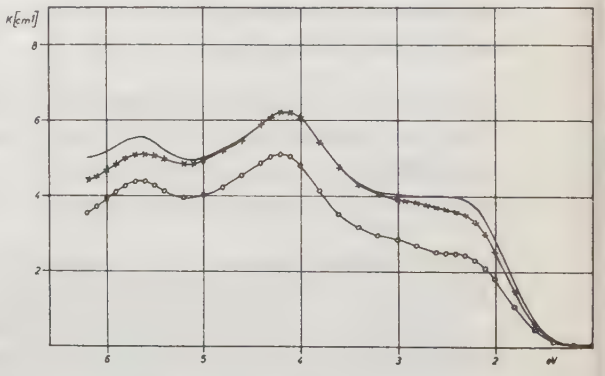


Abb.: 16
SiO_2(58,9):Al(150), Li(ug)-X_{W30}'
——— oN
o o o o o red
x x x x x ox

Nachprüfungen an weiteren Präparaten dieser Art ergaben die gleichen Abhängigkeiten. Trotz weit geringerer Intensitätsunterschiede zwischen oxydativer und reduktiver Nachbehandlung als bei den vorher besprochenen nur mit Al dotierten Gläsern, die bei gleicher Al-Verdampfungstemperatur hergestellt waren und einer gewissen, durch Inhomogenitäten verursachten Unsicherheit, liegt anscheinend auch hier ein inverser Yokota-Effekt vor. Der geringe Intensitätsunterschied würde dann durch die relativ geringe Intensität für das oxydativ nachbehandelte Präparat verursacht sein, bei dem die B-Bande ausserdem verhältnismässig wenig entwickelt ist. Das A : B - Verhältnis erreicht den Wert 2 nur für die Absorptionskurve des reduktiv nachbehandelten und unter den gleichen Bedingungen bestrahlten Präparates. Neben der A-Bande tritt in dieser Kurve die b-Bande, die sonst zwar vorhanden aber verdeckt erscheint, als kleines Maximum deutlich hervor, ähnlich wie bei den Gläsern

SiO_2 (58,9): Al (150) - oN -X_{120}, und SiO_2 (58,9) Al (140) -oN- X_{120}, . Das oN-Spektrum des Al-Li dotierten Glases zeigt bereits ein kieselglasähnliches Absorptionskurvenbild. Die bestrahlten Präparate haben in allen Fällen eine braunviolette Mischfarbe.

Um an einem Beispiel die Intensitätsabhängigkeit der Absorption von der Alkalikonzentration zu prüfen, wurde in einem qualitätiven Versuch besonders viel Lithium dem Reaktions-Dampfgemisch bei gleicher Al-Konzentration Al(150) zugefügt. Die Absorptionskurve dieses Präparates SiO_2 (58,9) : Al (150); Li (hohe Verdampfungstemperatur) -ox - X_{W60}, (Präparatdicke: 0,043 cm) findet sich in Abb. 17.

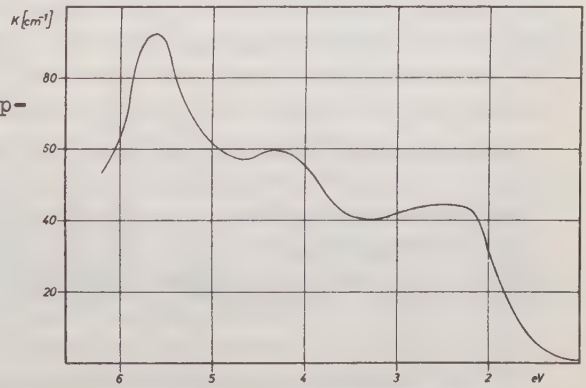


Abb.: 17
SiO_2(58,9):Al (150)
Li (sehr hohe Verdampfungstemperatur)
- ox - $X_{W\ 60}$'

Bei einer ausserordentlich starken Absorption (der Ordinatenmasstab ist zu beachten!) zeigt die Kurve eine sehr hohe C-Bande bei 5,6 eV neben einer relativ gering ausgebildeten B-Bande mit einem nach 4,3 eV verschobenen Maximum und einem tieferen Minimum zwischen A und B.

Die Form des A-Bandenkomplexes (Maximum bei 2,4 eV) lässt auf ein Überwiegen der A-Bande gegenüber der b-Bande schliessen. Bei einem Bandenverhältnis A : B : C von etwa 3 : 4 : 6 ist die C-Absorption in diesem Fall weitaus am stärksten entwickelt. Die Farbe ist braun- bis grauviolett. Bemerkenswert ist ferner, dass an diesem Präparat

trotz hoher Li-Konzentration keine besonderen Schwierigkeiten durch Rekristallisationserscheinungen aufgetreten sind. Rekristallisationserscheinungen treten sonst besonders stark auf, wenn einem Glas nachträglich Lithium zugesetzt wird.

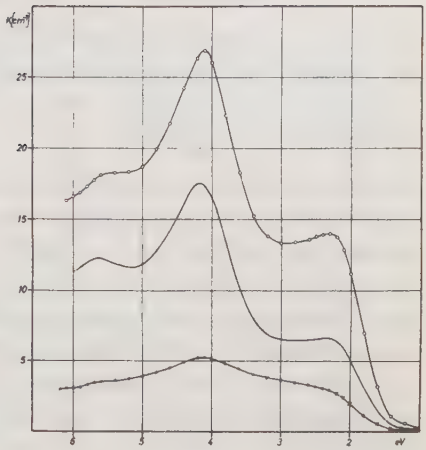
Dieser Versuch zeigt ganz besonders deutlich den Einfluss, den Li auf die X-Verfärbbarkeit Al-dotierten Glases hervorbringt. Wenn man in Betracht zieht, dass bei nur Al-dotierten Gläsern ohne Alkalizusatz Wasserstoff auf Grund der Versuchsbedingungen in unbegrenzter Menge als Ladungskompensator eingebaut werden kann und trotzdem nicht die hohe Absorption hervorbringt, muss daraus geschlossen werden, dass der Einfluss von Li, das nur in begrenzter Menge zugesetzt wird,wesentlich grösser ist als der von Wasserstoff. Die verhältnismässig niedrige Absorption des nur mit Al dotierten Glases wäre aber auch dann unverständlich, wenn Sauerstoff-Lücken zur Ladungskompensation notwendig wären. Bei einem Al-Störzentrum als Absorptionsursache könnten die gefundenen Intensitätsunterschiede daher auf Wirksamkeitsunterschiede zwischen H^+ und Li^+ zurückgeführt werden, möglicherweise auf ihre unterschiedliche Bindung an Sauerstoff. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der inverse Yokota-Effekt für Al-Li-dotierte Gläser ebenfalls wirksam ist, und dass Li die Absorptionskonstante allgemein erhöht, die C-Bande heraushebt und die B-Bande unterdrückt. Die gezeigten drei Absorptionskurven in Abb. 16 verweisen dann auf entsprechend geringe Li-Konzentrationen.

333.2 SiO_2-Glas mit Al- und Na-Zusatz

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Gläsern mit alleinigem Al-Zusatz und kombinierter Al-Li-Dotierung tritt am jetzt besprochenen synthetischen Glas mit kombinierter Al-Na-Verunreinigung ein ausgeprägter direkter Yokota-Effekt auf, d.h. die oxydativ nachbehandelte Probe ist hier farbschwach und gelbbraun, während das reduktiv nachbehandelte Präparat bei einer hohen Farbintensität das für technisches Kieselglas typische Grauviolett zeigt (Abb. 18).

Abb.: 18
SiO_2(58,9):Al(150):Na
(900) $-X_{W\ 30'}$

——— oN
o o o o red
x x x x ox



Vergleicht man dieses synthetische Na-Al-dotierte Glas mit dem technischen Vergleichsglas, so beobachtet man das gleiche Verhalten hinsichtlich des Yokota-Effektes. Nur ist bei dem synthetischen Glas die Intensität der A- und B-Banden wesentlich grösser, während die C-Bande nicht so stark hervortritt.

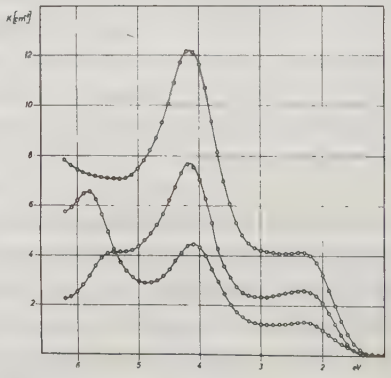
Wie bei dem Vergleichsglas liegen beim reduktiv nachbehandelten synthetischen Glas das A-Maximum eindeutig bei 2,3 eV, das B-Maximum bei 4,1 eV. Bei dem reduktiv nachbehandelten synthetischen Glas liegen die Maxima genau an den gleichen Stellen wie beim technischen Vergleichsglas und sind sehr stark ausgeprägt. Nach oxydativer Behandlung tritt die Bestrahlungsfärbung nur in einem verwaschenen Kurvenzug auf.

In der Abb. 19 sind die Absorptionskurven von drei weiteren mit Aluminium und Natrium dotierten und reduktiv nachbehandelten SiO_2-Gläsern dargestellt, die alle gleichmässig einen Tag lang (24 Stunden) mit ^{60}Co-Strahlung bestrahlt waren (siehe nächste Seite).

Man ersieht daraus, dass Gammastrahlung das gleiche Absorptionsspektrum wie Röntgenstrahlen entwickelt. Die Intensitätsunterschiede rühren von wechselnden Aluminiumchlorid-Verdampfungstemperaturen her, da es sich hierbei um Präparate von qualitativen Vorversuchen handelt. Das ändert jedoch nichts an dem Kurvenbild der reduktiv nachbehandelten Präparate.

Auffällig sind die starken Unterschiede im Bereich der C-bande, wobei in einem Falle das Kurvenbild dem von Herasil, im anderen Falle dem von dem technischen Vergleichsglas entspricht. Im dritten Kurvenbild ist eine starke Erhöhung der Absorption ohne ausgeprägtes Maximum vorhanden. Im Vergleich mit den Al-Li-dotierten synthetischen Gläsern ist die Vermutung naheliegend, dass sich die relative Natriumkonzentration auf die relative C-Bandenintensität auswirkt.

Abb. 19
SiO_2:Al, Na - red -
$G_{24}{}^h$
3 Vorversuchspräparate



Allgemein zeigt das mit Al und Na kombiniert dotierte synthetische SiO_2-Glas das kieselglasähnlichste Verhalten.

Dieser reelle Yokota-Effekt, der in krassem Gegensatz zum inversen Yokota-Effekt, besonders des Glases SiO_2 (58,9) : Al (150) steht, muss damit der Gegenwart von Natrium und seiner Auswirkung zugeschrieben werden. Umgekehrt kann

der direkte Yokota - Effekt zum Nachweis von Natrium in einem Kieselglas dienen, sofern Aluminium gleichzeitig zugegen ist.

Die synthetischen SiO_2-Gläser mit kombinierter Al-Na-Dotierung, welche eine verhältnismässig niedrige C-Bande haben und ein dementsprechend "Herasil"-ähnliches Absorptionsspektrum zeigen, lassen eine gegenüber Aluminium relativ geringe Alkalikonzentration vermuten. Diese aus den Absorptionsspektren gewonnene Folgerung kann mit den Dotierungsbedingungen in Übereinstimmung stehen, da das Dampfdruckverhältnis Al (150) : Na (900) sich etwa wie 30 : 1 verhielt. Wenn dieses Verhältnis auch nicht das wahre Konzentrationsverhältnis im synthetischen Glas angibt, so ist dennoch mit einem starken Aluminiumüberschuss zu rechnen. Trotzdem wirken sich bereits Na-Konzentrationen, die für eine C-Bandenüberhöhung nicht ausreichen, gegenüber dem nur mit Al dotierten Glas SiO_2 (58,9) : Al (150)-ox - X_{W30}, mit ähnlich relativ niedrig entwickelter C-Bande auf zweifache Weise aus:

1.) auf eine starke Erhöhung der Intensität des Absorptionsspektrums,
2.) auf die Umkehrung von dem inversen zum direkten Yokota-Effekt.

34 Synthetische SiO_2-Gläser mit kombinierter Dotierung von Al und Alkalien grosser Ionenradien (Kalium, Rubidium, Caesium)

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von solchen Alkalien dargestellt werden, die in Quarz- und Kieselglasanalysen entweder nicht gefunden worden sind oder wie bei Kalium nur eine untergeordnete Bedeutung haben.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass diese Dotierungskombinationen sich im wesentlichen ähnlich verhalten wie die Al-H-Dotierung. Am wichtigsten ist, dass auch bei Gegenwart von Kalium, Rubidium und Caesium der inverse Yokota-Effekt ebenfalls überwiegt. Ähnlich wie bei den Gläsern mit Al-Li-Verunreinigung ist er nicht von einer eindeutigen

Farbumkehr begleitet. Sowohl unbehandelte wie oxydativ und reduktiv nachbehandelte Proben zeigten bräunlich-grauviolette Zwischenfarben.

In den Abbildungen 20, 21 und 22 sind die entsprechenden Spektren dargestellt.

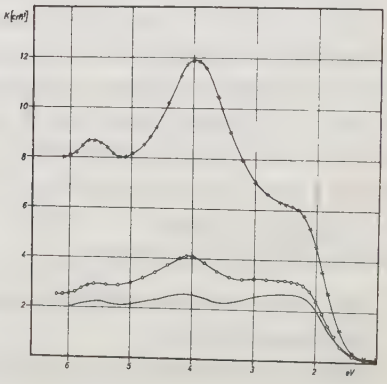


Abb. 20
SiO_2 (58,9):Al(150),
K (900) - X_{W30},

——— oN
o o o o o red
x x x x x ox.

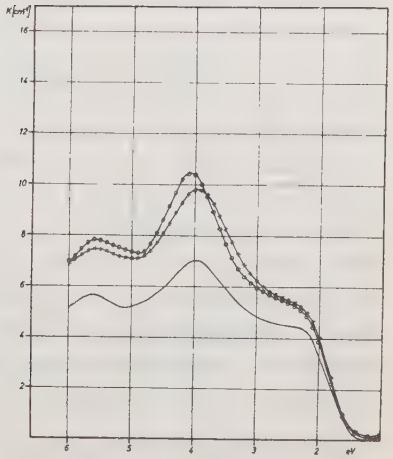


Abb. 21
SiO_2(58,9) : Al (150)
Rb (950)-X_{W30}'

———— oN
o o o o o red
x x x x x ox.

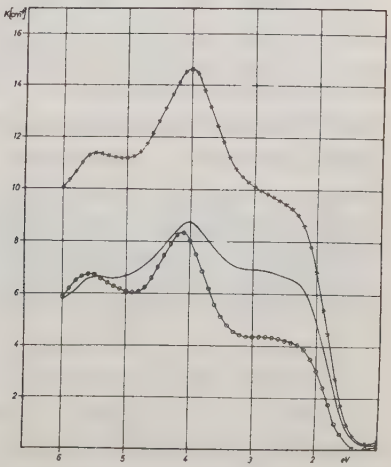


Abb. 22
SiO_2 (58,9) : Al (150),
Cs (850) - X_{W30}'

———— oN
o o o o o red
x x x x x ox.

Im Al-Rb-dotierten Glas liegt ein Beispiel dafür vor, wie starke Farbinhomogenitäten die Absorptionshöhe verfälschen können. Während in dem reduktiv nachbehandelten Al-Rb-dotierten Glas die ursprüngliche relativ homogene Farbverteilung trotz engliegender Farbschalen erhalten geblieben war, hatte dagegen die oxydative Nachbehandlung in der Vergleichsprobe eine wesentliche Veränderung der Farbverteilung hervorgerufen. Ausser der für diese Nachbehandlung typischen unregelmässigen Schlierenanordnung waren gleichlaufende farbschwache bis farblose Schlierenbänder aufgetreten. Wahrscheinlich ist von den Haltestäben reines SiO_2-Glas aus der Schutzauflage mit eingeschmolzen worden. Es ist anzunehmen, dass die Farbintensität auf etwa die Hälfte herabgegangen ist. Die Absorptionskurve ist entsprechend höher anzusetzen, so dass wahrscheinlich auch hier der inverse Yokota-Effekt auftritt.

Unter Berücksichtigung dieser Schlierenauswirkung tritt an allen drei Gläsern der inverse Yokota-Effekt deutlich hervor. Mit Ausnahme von dem Glas SiO_2 (58,9) : Al (150); K (870)-red-X_{W30}, behalten alle red- und ox-Kurven Herasilcharakter, da die C-Bande nur gering entwickelt ist und die B-Bande stark hervortritt, allerdings in einem A : B-Verhältnis, das unter 2 bleibt. Ein Minimum zwischen A- und B-Banden macht sich in keinem Fall bemerkbar.

Die stärkste Abweichung vom Herasiltyp zeigt das reduktiv nachbehandelte Al-K-dotierte Glas. Da die oN-Spektren der Al, Rb - und Al, Cs-dotierten Gläser weniger ausgeprägt waren, sind zwei weitere nicht nachbehandelte Präparate vom selben Typ gemessen worden. Die Spektren ihrer Strahlungsfarben sind in Abb. 21 dargestellt.

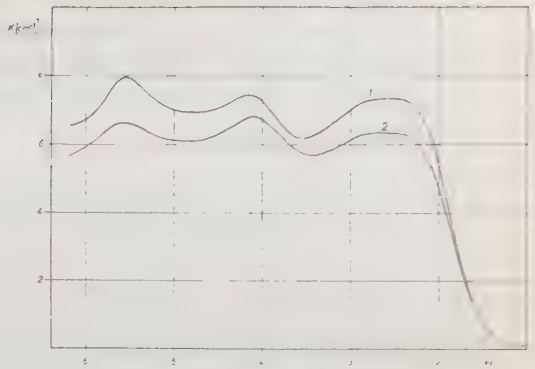


Abb. 23
1.) SiO_2(58,9):Al(150); Rb(950)-oN-X_{W30}
2.) SiO_2(58,9):Al(150); Cs (850)-oN-X_{W30}

Wie die Kurven zeigen, besteht auch hier trotz abweichender höherer Intensitäten eine starke Ähnlichkeit mit den Spektren der unbehandelten nur mit Al dotierten Gläser. Damit ergibt sich die Frage, ob in diesen Kurven neben den Yokota-Effekten ein Zentrenzustand angezeigt wird, der entsprechenden Glaszuständen zugehörig ist, und der möglicherweise von den Alkalien mit kleinen Ionenradien verhindert wird (z.B. Li, Na). Offenbar wird das oN-Kurvenbild im wesentlichen durch die fehlende oder schwach entwickelte B-Bande geprägt. Da diese Bande aber, sobald sie auftritt, dem direkten oder inversen Yokota-Effekten unterliegt, sollte sie andererseits direkt mit dem Ladungskompensator und indirekt mit den Aluminiumzentren in Beziehung stehen, sofern diese Hypothesen bestätigt werden.

Weitere Bestätigungsversuche sind an Proben mit den in diesem Abschnitt genannten Dotierungen nicht durchgeführt worden. Alle drei Gläser gleichen sich im Grunde untereinander, sowohl im inversen Yokota-Effekt bei nicht extrem voneinander abweichenden Intensitäten als auch in den oN-Kurven. Sie gleichen den bei Wassergegenwart nur mit Aluminium dotierten Gläsern. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass diese genannten Alkalien wegen zu geringer Konzentration nicht wirksam werden können, liegt im Gegensatz zu den Alkalien kleiner Ionenradien die Vermutung

nahe, dass Rubidium und Cäsium wegen ihrer grossen Radien nicht mehr als Ladungskompensatoren auftreten können und in diesen Fällen das Störspektrum eines nur mit Al dotierten Glases vorliegt. Kalium bildet möglicherweise einen Grenzfall.

335 Die Absorption von Kieselgläsern, die aus Quarz-Farbvarietäten erschmolzen waren

335.1 Kieselglas aus Rauchquarz (St. Gotthard)

Ähnlich dem technischen Vergleichsglas zeigt auch dieses aus natürlich gefärbtem Rauchquarz geschmolzene Kieselglas im A- und C-Bandenbereich den direkten Yokota-Effekt. Ausserdem gleichen sich die Spektren der oxydativ behandelten Proben beider Gläser untereinander, wenn man im KG1/RQ-ox-X_{W30}, von der stark überhöhten C-Bande und der nicht auftretenden 240 nm-Bande absieht. Die Strahlungsspektren des vorliegenden Glases sind in der Abb. 24 dargestellt.

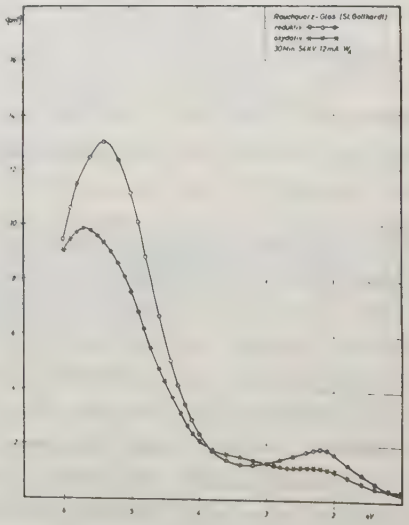


Abb.: 24
KG1/RQ- X_{W30},

o o o o o red
x x x x x ox.

Wesentliche Unterschiede machen sich jedoch in den Spektren der reduktiv behandelten Proben bemerkbar. Neben einer A-Banden-Maximaverschiebung nach 2,15 eV und einer Verlagerung des C-Banden-Maximums nach 5,4 eV fehlt im KGl/RQ- red -X_{W30}, vor allem jede Andeutung einer B-Bande.

335.2 Kieselglas aus Rosenquarz (Khan Revier)

Vor einer Betrachtung dieses Glases muss vorausgeschickt werden, dass das kristalline Ausgangsmaterial eine verhältnismässig starke Rosenquarzfärbung besass und nach X-Bestrahlung eine ungewöhnlich intensive Rauchquarzfärbung aufwies. Allgemein zeigten alle im Institut geprüften Rosenquarzstücke ohne Ausnahme eine Rauchquarz-gleiche Strahlungsverfärbbarkeit (Hechler, W., persönliche Mitteilung). Die Spektren dieses x-bestrahlten KGl/RosQ finden sich in der Abb. 25.

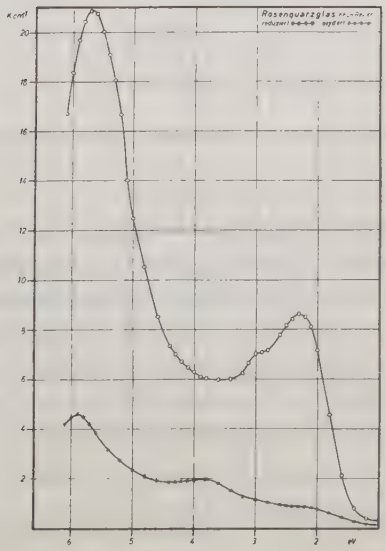


Abb.: 25
KGl/RosQ -X_{W30},
o o o o o red
x x x x x ox.

Entsprechend der starken Strahlungsverfärbbarkeit des kristallinen Ausgangsmaterials liegt die Gesamtabsorption auch im Glas entsprechend hoch. Bei einem ähnlichen Kurvenbild wie bei KGl/RQ ist der direkte Yokota-Effekt erheblich stärker ausgeprägt und damit weit eindeutiger. Bei normalen A- und C-Bandenlagen tritt in der red-Kurve bei etwa 3 eV ein kleines A-Nebenmaximum hervor, das der von Lautout, Lietz und Münchberg, Levy errechneten b-Bande (A_2-Bande bei Rauchquarz) entspricht.

Bemerkenswert ist die Lage der C-Banden. Zu jedem der beiden besprochenen Gläser (KGl/RQ und KGl/RosQ) ist die Bandenlage der red-Kurve gegenüber der ox-Kurve nach geringeren Energien verschoben. Andererseits werden im Vergleich beider Gläser miteinander unterschiedliche C-Bandenlagen für die gleiche Art der Nachbehandlung beobachtet. Wegen ihrer das übrige Spektrum überragenden Intensität kann ihre Lage durch benachbarte Banden (B) nicht verfälscht sein.

Das Ausbleiben einer B-Absorption steht im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen an den nachbehandelten synthetischen SiO_2-Gläsern und am technischen Vergleichsglas. Ihr Auftreten, das mit besonderen Glaszuständen in Beziehung stehen kann, wurde hier mit entsprechenden Nachbehandlungen nicht weiter verfolgt.

335.3 Kieselgläser aus Amethyst (Brejinho und unbekannter Fundort)

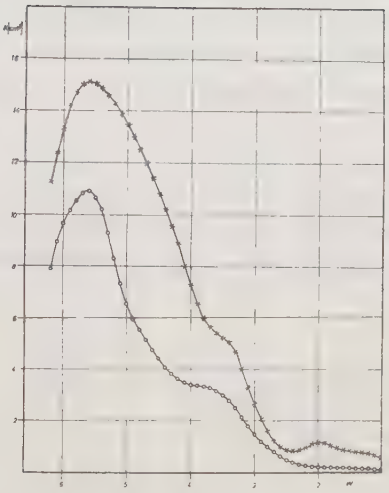
Zwecks Gegenüberstellung mit den beiden vorherigen Gläsern bringt Abb. 26 die Absorptionsspektren der aus einem Amethystkristall von Brejinho geschmolzenen Glasproben.

Abb.: 26

KGl/Ameth. -$X_{W30'}$

o o o o o red

x x x x x ox.



Unter bisher stärksten Abweichungen (in dieser Arbeit) vom Kieselglasspektrum ähnelt das vorliegende Kurvenbild mehr demjenigen von Amethyst für die Schwingungsrichtung ω (Lietz u. Münchberg, 1956), vor allem durch eine zwischen 3,0 eV und 4,0 eV den Kurvenzug aufwölbende Bande (c-Bande für Amethyst). Daneben macht sich anscheinend der inverse Yokota-Effekt bemerkbar. In der allgemein höher liegenden ox-Kurve ist die A-Bande mit einem Maximum bei 2,15 eV deutlich entwickelt und die C-Bande fällt besonders durch ihre relativ hohe Intensität und ihre aussergewöhnliche Bandenbreite auf. In der red-Kurve ist keine A-Bande entwickelt und die C-Bande in ihrer Breite erheblich schmaler. Im C-Bandengebiet sind die ox- und red-Kurven gegenläufig unsymmetrisch zueinander. Die Farbe des bestrahlten ox-Präparates ist blaugrün, die der red-Probe schwach honiggelb nach der X-Bestrahlung.

Um das Verhalten eines weiteren aus Amethyst erschmolzenen

Glases zu prüfen, wurden Vergleichsgläser aus einem Kristall erschmolzen, der im Gegensatz zum Fundort Brejinho verhältnismässig reinfarbig und einachsig (unverzwillingt) ist (unbekannter Fundort, siehe Lietz und Münchberg, 1956). Abb. 27 zeigt die Absorptionsspektren der beiden bestrahlten Proben von diesem Glas.

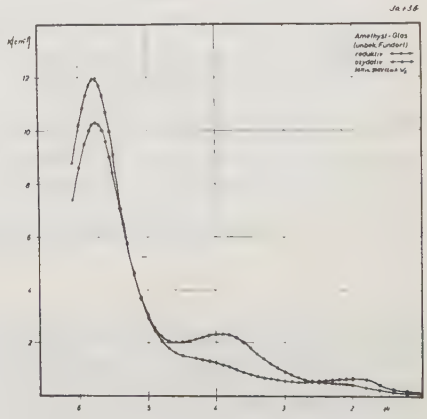


Abb. 27
KG1/Ameth. (u.F.)-$X_{W30'}$
o o o o o o red
x x x x x x ox.

Drei bemerkenswerte Abweichungen treten hier gegenüber dem anderen Glas auf:

1.) Während im A-Bandengebiet der direkte Yokota-Effekt vorherrscht, macht sich im übrigen Teil des Spektrums der inverse geltend. Dementsprechend zeigt hier das bestrahlte ox-Präparat honiggelbe Färbung und die red-Probe blaugrüne.

2.) Im Gegensatz zu den Kieselglasproben voriger Art (Brejinho) bleichen hier die sichtbaren Farben innerhalb kurzer Zeit stark aus.

3.) Die C-Bande ist schmal und steil und zeigt eine verhältnismässig hohe Intensität. Dadurch tritt ein Maximum zwischen A- und C-Bande in Erscheinung, das aber wohl nicht identisch ist mit der B-Bande bei Kieselglas.

Die vorliegenden Ergebnisse an geschmolzenem bestrahlten Quarz aus Einzelkristallen sind nur als Vorversuchsergebnisse zu bewerten. Es erscheint jedoch angebracht, auf eine diesbezügliche Untersuchungsmöglichkeit an Quarzen verschiedener Varietäten unter Berücksichtigung verschiedener Fundorte hinzuweisen.

Thermolumineszenzuntersuchung der synthetischen SiO_2-Gläser

Es ist allgemein bekannt, dass technisches Kieselglas ebenso wie kristalliner Quarz seine Bestrahlungsfarbe durch Erhitzen auf 300 bis 400°C verliert und etwa gleichzeitig ein grünes bis violettes Licht aussendet. Dieser Spezialfall der Phosphoreszenz wird als Thermolumineszenz bezeichnet. Ob die Absorption und die Emission Teilvorgänge eines Elektronen-Umlagerungsprozesses sind, wird in der Literatur teils vorausgesetzt und teils angezweifelt. Weil die Lichtemission und der Farbabbau nicht parallel ablaufen, sondern in verschiedenen Temperaturbereichen einsetzen und aufhören, vermuten Frondel (1945) für kristallinen Quarz und Lell (1960) für Kieselglas, dass keine direkte Beziehung zwischen Farb- und Lumineszenzzentren besteht.

Glowkurven, bei denen die Lichtemission in relativen Intensitäten gegen steigende Temperaturen registriert werden, sind seit Randall und Wilkins (1945) als Bestimmungsmittel für die Haftstellen-Bindeenergie theoretisch untersucht worden. Glowkurven für Kieselglas bringt Lell (1960) in Abhängigkeit von Verunreinigungen verschiedener Konzentration, die einem von ihm benutzten Glas (Dow-Glas) nachträglich zugesetzt waren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufnahme von Glowkurven der hergestellten synthetischen SiO_2-Gläser im wesentlichen aus folgenden Gründen mit zur Untersuchung herangezogen:

1.) Zur Kontrolle, ob und bei welchen Verunreinigungszusätzen zum reinen synthetischen SiO_2-Glas eine kieselglasgleiche Lumineszenz auftritt, bzw. ob und in welchem Grade die Absorptionsergebnisse durch die Lumineszenz gestützt werden.

2.) Ferner sollte untersucht werden, ob reduktive oder oxydative Präparatnachbehandlung einen Einfluss auf das Glowkurvenbild hat.

Apparatur für die Aufnahme von Glowkurven

Die Aufnahme der Lumineszenzkurven erfolgte mit einer eigens dafür zusammengestellten apparativen Einrichtung. Ein aus Kupfer gefertigter kleiner Heizofen enthielt an einer Aufhängeöse in seinem Innern die röntgenbestrahlte Kieselglasprobe von der Grösse der zur Absorptionsmessung benutzten Präparate. Über einen Thermoregler war der Heizofen mit einem Heiztransformator verbunden. Das von der Probe emittierte Licht gelangte durch ein den Ofen verschliessendes Kieselglasfenster nach aussen, wo es von einer kurzbrennweitigen Linse gesammelt und in der Elektronenvervielfacherröhre eines S.E.V.-Verstärkers (Gerät der Firma Maurer, Neuffen) abgebildet wurde.

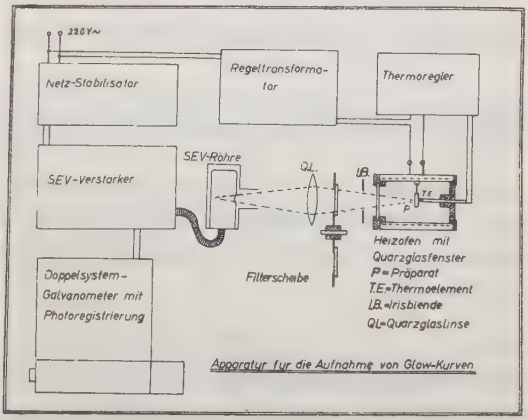


Abb.: 28
Apparatur zur Aufnahme von Glowkurven

Der Verstärker wurde mit stabilisierter Netzspannung von 220 V eingespeist. An den Verstärkerausgang war das hochohmige System eines Doppelsystem-Galvanometers (Firma Dr. B. Lange, Berlin) gelegt. Das niederohmige Galvanometer hatte Verbindung mit dem am Probeglaskörper befindlichen Thermoelement aus Ni-CrNi. Eine zum Galvanometer parallel geschaltete Morsetaste ermöglichte durch augenblickliches Kurzschliessen des Drehspulsystems die Eingabe von Marken in die Temperaturkurve, die gleichzeitig mit der Glowkurve mit Hilfe der zum Galvanometer gehörigen Photoregistriertrommel aufgezeichnet wurde. Ein fast linearer Anstieg der Temperatur des Heizofens bis auf 400°C wurde mit einer

Aufheizrate von 100°C pro Minute erreicht.

Vorversuche wurden angestellt zur Untersuchung des Emissionslichtes auf seine spektrale Zusammensetzung durch eine in den Strahlengang gestellte drehbare Filterscheibe mit auswechselbaren Interferenzfiltergläsern (Schott Gen., Mainz).

Da die Glowkurven nur qualitativ miteinander verglichen werden sollten, war es nicht nötig, dass die Präparate gleiche Grösse hatten und homogen verfärbt waren. Dennoch wurden Präparate von etwa gleicher Grösse benutzt, um Aufheizunterschiede auszuschalten.

42 Ergebnisse der Lumineszenzuntersuchung

421 Technisches Kieselglas (Vergleichsglas)

In der Glowkurve von Kieselglas treten im allgemeinen zwei Intensitätsmaxima auf, die hier als Niedrigtemperatur (NT_m)- und Hochtemperatur (HT_m)-Maximum bezeichnet werden.

Abb. 29 zeigt die Kurven der reduktiv und oxydativ nachbehandelten Glasproben. Man erkennt eindeutige Abhängigkeit der NT_m- und HT_m-Intensitäten von der Art der Behandlung des Präparates.

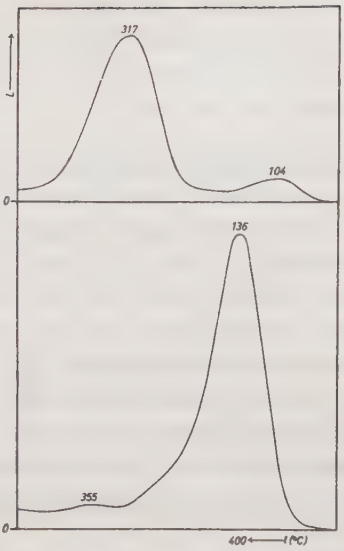


Abb. 29
KGl/techn.-X_{W15},
obere Kurve: red
untere " : ox

Die Glowmaxima-Intensitätsverhältnisse werden jedoch auch durch die Bestrahlungsdauer der Präparate verändert (Abb.30)

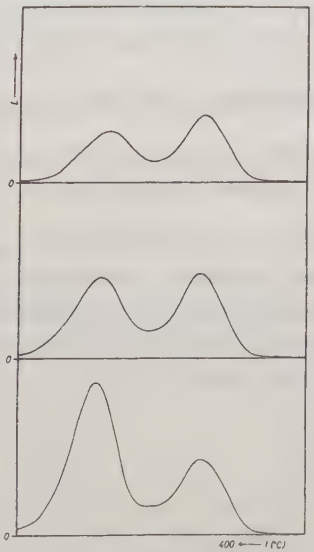


Abb. 30
KGl/techn.-red
obere Kurve: X_5,
mittlere " : X_{10},
untere " : X_{15},

Während nach kurzer Einwirkung der Röntgenstrahlung das NT_m am höchsten entwickelt ist, wird es bei längerer Be-

strahlungszeit vom HT_m an Intensität überragt. Die gegenüber Bild 29 abweichende Temperaturlage der red-NT_m-Maxima ist möglicherweise von der Aufheizrate und der Emissionsintensität abhängig.

Jede Kieselglasprobe zeigt Phosphoreszenz, die nach Bestrahlungsende erst nach Stunden oder Tagen abklingt. Das NT_m erleidet dabei einen starken Abbau, was insofern nicht recht verständlich ist, als die Lichtemission (Thermolumineszenz) erst bei etwa 70 - 80°C einsetzt. Eine nur geringe Schwächung erfährt auch das HT_m und Anzeichen deuten darauf hin, dass möglicherweise das NT_m zu einem gewissen Grade von HT_m wieder aufgefüllt wird. Wegen dieser zeitlichen Veränderung des Glowkurvenbildes wurden daher gleiche Bestrahlungszeiten und -intensitäten eingehalten und die Glowkurve etwa 10 - 15 Minuten nach Bestrahlungsende aufgenommen.

422 Reines synthetisches SiO_2-Glas

Dieses Glas, an dem keine Andeutung einer Strahlungsfärbbarkeit aufgetreten ist, weder an unbehandelten noch an red oder ox nachbehandelten Präparaten, zeigt an denselben Proben ebenfalls keine Phosphoreszenz.

423 Synthetisches SiO_2-Glas mit Al-Zusatz

Gegenüber technischem Kieselglas tritt hier ein wesentlich abweichendes Kurvenbild auf. Abb. 31 siehe nächste Seite.

Das NT_m ist für beide Glaszustände das Hauptmaximum. Nur bei der oxydativ nachbehandelten Probe ist ein HT_m bei 248°C entwickelt. Das Verhalten dieses Glases steht im Gegensatz zu KGl/techn., besonders dadurch, dass das HT_m ein inverses Verhalten zeigt.

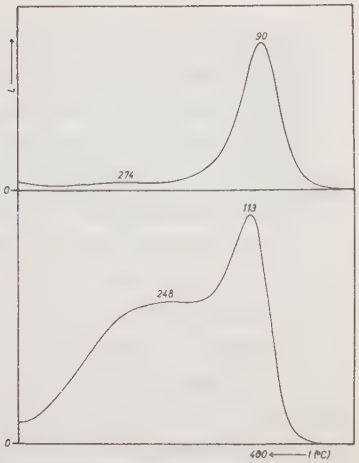


Abb. 31
SiO_2 (58,9) : Al (150) -X_{15},
obere Kurve: red
untere " : ox

424 Synthetisches SiO_2-Glas mit Zusätzen von Alkalien kleiner Ionenradien (Li, Na)

Die Glowkurven dieser beiden Gläser sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.

Bei dem Al-Li-dotierten Glas ist sowohl bei der reduktiv als auch oxydativ nachbehandelten Probe nur das NT_m entwickelt. Es unterscheidet sich von dem allein mit Al dotierten Glas dadurch, dass bei der ox-Probe das HT_m fehlt.

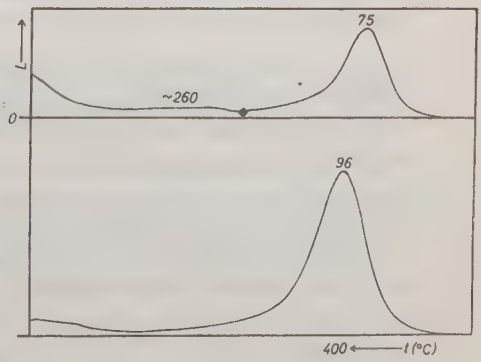


Abb.: 32
SiO_2(58,9):Al(150); Li (750)-X_{15},
obere Kurve: red
untere " : ox

Ebenso wie in den Absorptionsspektren zeigt sich auch in den Glowkurven des Al-Na-dotierten Glases die grösste Ähnlichkeit mit dem technischen Vergleichsglas. Es ist lediglich zu beobachten, dass das NT_m dieses synthetischen Glases bei niedrigerer Temperatur liegt und in der Kurve des ox-Präparates sich anscheinend das HT_m der nur mit Al dotierten Glasprobe schwach bemerkbar macht.

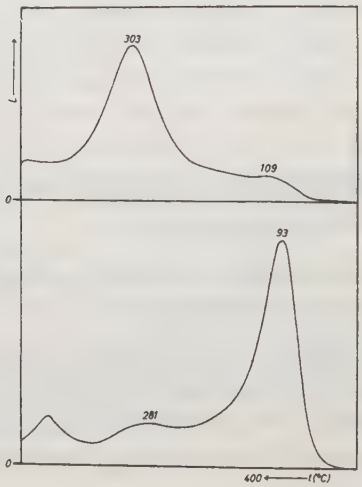


Abb. 33
SiO_2(58,9):Al(150);Na (900)-X_{15},

obere Kurve: red
untere " : ox

43 Synthetisches SiO_2-Glas, das nur mit Alkalien dotiert war, zeigte ebenso wie das reine undotierte Glas keine Phosphoreszenzerscheinung.

Die in den Abbildungen gezeigten Glowkurven sind Ergebnisse aus mehreren Wiederholungsversuchen. Die Thermolumineszenz der übrigen mit Kalium, Rubidium und Cäsium dotierten Gläser wurde nicht geprüft.

Im Vergleich zu den starken Färbungsintensitäten der synthetischen Gläser ist ihre Phosphoreszenzintensität bei gleichen Bestrahlungsbedingungen unverhältnismässig schwach. Weiterhin ging aus vorläufig nicht messend verfolgten Beobachtungen hervor, dass die Lumineszenzintensität der

synthetischen Gläser erheblich geringer als die des wesentlich schwächer verfärbbaren technischen Vergleichsglases und eine Sättigung der Emissionsintensität anscheinend erheblich früher erreicht ist als die der Färbung. Das sind weitere Anzeichen dafür, dass Farbzentren und Lumineszenzzentren nicht in direkter Beziehung zueinander stehen (Lell, 1960).

Während jedoch an reinen sowie nur mit Alkalien dotierten synthetischen SiO_2-Gläsern überhaupt keine Färbung und keine Phosphoreszenz auftritt, wird die Verfärbbarkeit von der Fähigkeit zur Phosphoreszenzemission begleitet, sobald dem synthetischen SiO_2-Glas Al zugesetzt ist. Das berechtigt zu der Annahme, dass für beide Eigenschaften dieselbe Verunreinigung (Al) verantwortlich zu machen ist.

Unterschiede im Glowkurvenbild deuten auf unterschiedliche Wirkungen der Nebenverunreinigungen (Alkali,H) hin. Das synthetische Al-Na-dotierte Glas ist dem technischen Vergleichsglas nicht nur im Absorptions- sondern auch in dem Glowkurvenbild am ähnlichsten. Vor allem haben beide eine gemeinsame Abhängigkeit von der Art der Nachbehandlung. Das bedeutet, dass in beiden Gläsern ähnliche Haftstellen vorliegen. Bei dem nur mit Al dotierten SiO_2-Glas macht sich in der Glowkurve analog zur Absorption eine im Vergleich zum technischen Kieselglas und zum Al-Na-dotierten synthetischen SiO_2-Glas eine inverse Abhängigkeit von der Nachbehandlungsart und gleichzeitig eine andersgeartete Haftstelle bemerkbar.

Allgemein unterstützt der Glowkurvenvergleich die Ergebnisse der Absorptionsuntersuchung.

Weitere Prüfungen der Identität der dotierten synthetischen SiO_2-Gläser mit dem technischen Kieselglas auf Grund von Spektralaufnahmen des Phosphoreszenzlichtes sind noch nicht durchgeführt worden.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

51 Während reine und ohne Al dotierte synthetische SiO_2-Gläser keinerlei Strahlungsfärbbarkeit und Phosphoreszenz erkennen lassen, treten beide Eigenschaften zusammen auf, sobald diese Gläser mit Al verunreinigt sind. Sie zeigen dann eine mehr oder weniger grosse Ähnlichkeit mit technischem Kieselglas. Beide Ergebnisse sind eine weitere Stütze für die ($Al\ O_{4/2}$)-Zentrenhypothese, sowohl für kristallinen Quarz als auch für ihre Übertragung auf Kieselglas.

Von den in dieser Arbeit geprüften Tetraederbildnern Al, B und P erwies sich Al als die allein für eine Zentrenbildung notwendige Hauptverunreinigung. Auch Thomas und Brown (1960) fanden bei Quarzsynthesen, dass Bor unverständlicherweise nicht als Farbzentrenbildner eingebaut wird. Sofern jedoch Färbung und Phosphoreszenz nicht in direkter Beziehung zueinander stehen (z.B. Frondel 1945 und Lell 1960), kann das O'Brien und Pryce-Modell nicht beide Eigenschaften zugleich erklären. Zur Prüfung, ob die paramagnetischen Resonanzzentren mit den absorbierenden Farbzentren identisch sind, wäre es insbesondere erforderlich, mangnetische Resonanzmessungen an unbestrahltem additiv verfärbten kristallinen Quarz (Lietz und Hänisch 1959) vorzunehmen, weil damit eine Trennung zwischen Farb- und Lumineszenzzentren gegeben ist.

52 Färbung und Phosphoreszenz treten in synthetischen mit Al dotierten Gläsern bereits ohne Alkalizusätze auf. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der Folgerung von Lell, dass Al nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkali substituiert eingebaut werden und damit als Farbzentrum auftreten kann. Die Funktion von Al als Farbzentrenbildner gab sich im synthetischen und allein mit dieser Verunreinigung dotiertem Glas bereits dadurch zu erkennen, dass die Farbintensitäten von Präparaten mit steigenden Al-Zusätzen entsprechend zunahmen, allerdings unter Intensitäten, die gegenüber Präparaten mit kombinierter Al-

Alkali-Dotierung verhältnismässig niedrig blieben. Da die SiO_2-Glas-Synthese bei Gegenwart von Wasserdampf erfolgt, besteht kein Widerspruch zu der Annahme von O'Brien und Pryce, nach der auch Wasserstoff als Ladungskompensator in Frage kommt. Über eine Zunahme der Strahlungsfärbbarkeit von kristallinem Quarz durch Wasserstoffeinwanderung berichten Laves und Mitarbeiter (1959). Mit Hilfe der beschriebenen Kieselglassynthese war es erstmals möglich, den Einfluss von Wasserstoff und Alkalien voneinander zu trennen.

53 Bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkalien kleiner Ionenradien (Li, Na) in Al-haltigem synthetischen SiO_2-Glas wird das Färbungs- und Lumineszenzverhalten weitgehend verändert. Diese bei Wassergegenwart für eine Strahlungsverfärbbarkeit also nicht notwendigen Nebenverunreinigungen wirken sich auf das Absorptionsspektrum eines mit Al dotierten Glases vor allem auf folgende Weise aus:

1.) Li sowie Na durch eine allgemeine Erhöhung der Strahlungsverfärbbarkeit. Wenn der substituierte Einbau von Al erst durch Nebenverunreinigungen ermöglicht wird (Lell 1960), dann wird er von Alkalien gegenüber Wasserstoff wesentlich gefördert.

2.) Na durch einen besonders im Vergleich zu Wasserstoff umgekehrten Einfluss auf den Verfärbbarkeitsgrad gegenüber reduzierender oder oxydierender Nachbehandlung der Präparate.
Während der Yokota-Effekt (Farbschwächung durch oxydative Nachbehandlung) nur bei dem Glas mit kombinierter Al-Na - Dotierung auftrat, zeigten alle übrigen kombiniert verunreinigten SiO_2-Gläser einen inversen Yokota - Effekt (Farbschwächung durch reduktive Nachbehandlung). Vergleichbare Abhängigkeiten traten ebenfalls in den Glowkurven auf.

54 Alkalien grosser Ionenradien (K , Rb , Cs) als Nebenverunreinigungen hatten auf die Absorption Al - dotierter Gläser keinen merklichen Einfluss. In den wesentlichen un-

ter 513 angeführten Punkten stimmten sie mit den Al - dotierten Gläsern überein.

55 Das dem technischen Kieselglas in allen Punkten ähnlichste Verhalten zeigt allein das gleichzeitig mit Al und Na dotierte synthetische Glas. Die Abweichungen der übrigen Dotierungskombinationen sind bei einem allgemein kieselglasähnlichen Absorptionskurvenbild undeutlich und unregelmässig. Sowohl die Bandenlagen als auch ihre Intensitätsverhältnisse sind gewissen Schwankungen unterworfen, sie lassen aber keine deutlichen Beziehungen zu einzelnen Verunreinigungen erkennen. Nur die Intensität der C-Bande steht anscheinend im Zusammenhang mit dem Konzentrationsverhältnis von Al zu Alkali. Ausserdem liegen Hinweise dafür vor, dass für das Auftreten der B-Bande neben farbzentrenfördernden Verunreinigungen in erster Linie der Glaszustand selbst verantwortlich zu machen ist.

56 Die Dotierungsergebnisse bekräftigen die Annahme über die optische Reinheit des undotierten synthetischen SiO_2-Glases. Die Abwesenheit von Al in wirksamer Konzentration ergibt sich vor allem:

1.) durch das Ausbleiben einer C-Bande, die sich in allein mit Al dotierten Gläsern schon dann bemerkbar macht, wenn das Auftreten der A-Absorptionsbande spektralphotometrisch überhaupt noch nicht festgestellt werden kann.

2.) durch das Ausbleiben einer A-Absorptionsbande, die sich besonders in Li- oder Na-versetzten synthetischen Glaspräparaten schon bei geringeren Al-Gehalten bemerkbar macht als ohne deren Alkali-Zusätze, weil diese Nebenverunreinigungen die Wirksamkeit des Al als Farbzentrum stark erhöhen.

Die Abwesenheit der Alkalien Li und Na als leicht einschleppbare Verunreinigungen in wirksamen Konzentrationen lässt sich in Al-dotierten Gläsern vor allem erkennen:

1.) durch niedrige Bandenintensitäten,

2.) durch die Abhängigkeit der Absorptionsintensität von der Al-Konzentration bei steigenden Al-Zusätzen,

3.) durch das Ausbleiben des Yokota-Effektes für die häufigste und nur schwerlich vermeidbare Nebenverunreinigung Na.

Unter denselben Gesichtspunkten kann aus dem Absorptionsspektrum als empfindliche optische Nachweismethode auf die Gegenwart der entsprechend wirksamen Verunreinigungen geschlossen werden, insbesondere auf die Gegenwart von Na, sobald der Yokota-Effekt auftritt.

Nach Pohl sind bereits schon 10^{14} Farbzentren unter 1 cm^2 Oberfläche bei den Alkalihalogeniden optisch nachweisbar.

57 Eine der wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die Beobachtung der Umkehrung des Yokota-Effektes zwischen Al-Na - und Al-H - dotiertem synthetischen SiO_2-Glas. Beide Effekte, sowohl der direkte als auch der inverse, machen sich nicht nur in der Absorption sondern auch im Glowkurvenbild bemerkbar. Daraus kann man auf die Existenz zweier Zentrentypen schliessen, auf den Na-kompensierten und den H-kompensierten Farbzentrentyp. Wahrscheinlich besteht neben dem H-kompensierten Typ ein Li-Typ, der sich von dem H-Typ durch die hohe Absorptionsintensität und ein abweichendes Verhalten in der Glowkurve unterscheidet.

Einerseits unterstützt gerade die beobachtete Umkehrerscheinung des Yokota-Effektes zwischen Al-Na- und Al-H-dotierten synthetischen Gläsern die Hypothese einer Ladungskompensation durch Zwischengitterkationen gegenüber der Kompensationshypothese durch Sauerstofflücken. Andererseits bietet das O'Brien und Pryce-Modell in seiner gegenwärtig bestehenden Form weder eine Erklärungsmöglichkeit für den Yokota- Effekt an sich noch für seine Umkehrung durch verschiedene Nebenverunreinigungen. Es fehlt eine geeignete physikalische Erklärungsgrundlage.

Der Farbabbau durch oxydative bzw. reduktive Nachbehandlung ist eine für Kieselglas charakteristische Eigenschaft. Diese spezifische Eigenart sollte zur Aufklärung der Farbzentren im Kieselglas bevorzugt herangezogen werden.

An dieser Stelle möchte ich zum Ausdruck bringen, dass ich meinem Lehrer Herrn Professor Dr. Lietz für die Anregung zu dieser Arbeit, die unter seiner Anleitung fertiggestellt wurde, zu grossem Dank verpflichtet bin. Herrn Professor Dr. F. K. Dreser-Kaden danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes im Mineralogisch- Petrographischen Institut sowie auch für sein reges Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Für Diskussionen und Ratschläge bin ich Herrn Dr. M.R. Hänisch sehr verbunden.

Herrn Mechan.-Meister H. Hähnel danke ich für die Anfertigung einiger Apparate.

Ferner sage ich dem Forschungsrat der Freien und Hansestadt Hamburg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vor allem der Westdeutschen Quarzschmelze G.m.b.H., Geesthacht, die durch Bereitstellung von Mitteln und Apparaten die Durchführung der Experimente erst ermöglicht hat, meinen besonderen Dank.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

Brunner,G.,Wondratschek,H.,
Laves,F. : Naturwiss. 46 (1959) 664

Cohen,A.J. : J.Chem.Phys. 22 (1954) 570

Cohen,A.J. : J.Chem.Phys. 23 (1955) 765

Corning - Patentschrift : Patentschrift Nr.638955 Klasse 32a Gruppe 35 (1936)

Drescher-Kaden,F.K. und
Böttcher,G. : Naturwiss. 42 (1955) 341

Eckstein, B. : Zs.Phys.Chem. 214 (1955) 341

Espe,W. : Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik II
VEB Technik Berlin (1960)

Frondel,C. : Amer.Min. 30 (1945) 342

Garino-Canina,V. : C.R. 242 (1956) 1982

Griffiths,J.H.E.,Owen,J. und
Ward,J.M. : Rep. of Bristol Conf.(1954) London Phys.Soc.

Groth,W. und Weissenhof,H.v. : Zs. Naturforschg. 11a (1956) 165

Kats,A. und Stevels,J.M. : Philips Res. Rep. 11 (1956) 115

Lautout,M. : Diss. Paris (1956)

Lautout,M. : C.R. 230 (1954) 2409

Lell,E. : J.Amer.Ceram.Soc. 43 (1960) 422

Lietz,J. und Hänisch,M.R. : Naturwiss. 46 (1959) 67

Lietz,J. und Münchberg,W. : N. Jb.Mineral.,Mh 10 (1956) 217

Lietz,J. und Münchberg,W. : Glastechn.Ber. 31 (1958) 121

Mitchell,E.W.J.und Paige,E.G.S.: Phil.Mag. 8/1 (1956) 1085

O'Brien,M.C.M.und Pryce,M.H.L.: Rep. of Bristol Conf.(1954) London Phys.Soc.

Randall,J.T. u. Wilkins,M.H.F : Proc.Royal Soc.London A(184(1945) 347,365 u.390

Seitz,F. : Rev.Mod.Phys. 18/3 (1946) 384

Yokota,R. : J.Phys.Soc.Jap. 7 (1952) 222u.316

L E B E N S L A U F

Am 24. Mai 1929 wurde ich, Harald Johann Heinrich Kruckenberg, als drittes Kind des Lehrers Gottfried Kruckenberg und seiner Ehefrau Margarete, geb. Heins in Fahrendorf, Kreis Bremervörde geboren. Im Jahre 1934 wurde mein Vater an die einklassige Volksschule in Drochtersen-Moor, Kreis Stade versetzt. Von 1935 bis Ostern 1940 besuchte ich bei meinem Vater den Volksschulunterricht. Alsdann schickten mich meine Eltern auf die Oberrealschule des Athenaeums in Stade. Nach einer durch Krankheit bedingten Verzögerung von zwei Jahren bestand ich 1951 die Abschlussprüfung. Von April bis August desselben Jahres war ich dann als Praktikant in einem chemischen Handelslaboratorium in Stade tätig. Für das Sommersemester 1952 erhielt ich die Zulassung zum Studium der Mineralogie an der Universität Hamburg. Ferner hörte ich Vorlesungen und nahm an den Praktika teil in den Fächern Chemie, physikalische Chemie und Physik.
Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Bode, Drescher- Kaden,Fleischmann, Goos, Heller, Holleck, Knauer, Lietz, Meyer, Müller, Raether, Remy, Rose, Rosenbohm, Rust, Schlubach, Schröder.